

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

LE SOUFFLE POLYMÉTALLIQUE DE LA FONDERIE HORNE : CARACTÉRISATION
DES DÉPÔTS ATMOSPHÉRIQUES À L'AIDE D'APPROCHES PASSIVES ET DE
BIOSURVEILLANCE

THÈSE

PRÉSENTÉ(E)

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

JÉRÉMY DUPONT

JUIN 2023

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Qui aurait cru que je réussirais à obtenir une maîtrise, moi qui aurais facilement pu faire partie des statistiques de décrochage scolaire comme beaucoup trop d'autres jeunes hommes au Québec. Certainement pas moi... Heureusement, à chaque étape de mon parcours académique, il y a eu quelqu'un pour voir mon potentiel et m'encourager à persévérer.

À mes superviseurs, Maikel Rosabal et Marc Amyot, toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez accordée au cours de ce projet. En plus de votre expertise et de votre rigueur respectives, vous m'avez offert un environnement de recherche stimulant et les ressources nécessaires pour mener à bien ce projet qui m'a tenu en haleine pendant plus de 2 ans ! Maikel, je tiens à t'offrir un remerciement tout spécial pour m'avoir offert l'encadrement étroit dont j'avais besoin pour ne pas trop m'éparpiller. En plus de m'avoir enrichi de tes expériences et de ta vision du monde lors de nos aventures en région abitibienne, je ne serais jamais arrivé là où je suis si tu n'avais pas vu mon potentiel de chercheur et si tu ne l'avais pas cultivé comme tu l'as fait. Aux stagiaires et collègues du laboratoire de métallomique environnementale qui m'ont suivi dans les tréfonds de la forêt abitibienne, vous avez de quoi être fiers, car la campagne de terrain était un véritable parcours du combattant et vous l'avez parcourue sans vous plaindre, ce qui est tout à votre honneur !

La réussite de cette étape importante que représente une maîtrise en sciences de l'environnement, je la dois aussi largement à ceux qui ont su cultiver en moi très tôt un amour profond pour le monde naturel : mes parents Manon et Stéphane. Merci d'avoir cru en moi quand je ne me connaissais pas encore aussi bien et de m'avoir toujours poussé à être plus exigeant envers moi-même en me répétant que : « *Ce qui mérite d'être fait mérite d'être bien fait* ». C'est une leçon que je garderai avec moi pour le reste de ma vie. Cette maîtrise n'aurait pas non plus pu aboutir si ce n'était de mon grand ami Samuel, avec qui j'ai partagé les plaisirs et les défis des études universitaires. Rencontrer un gars comme toi à l'UQAM ça a beaucoup pesé pour me faire voir que j'y avais aussi ma place.

À ma douce et brillante Pauline, je te remercie pour ton amour et ton support sans égal. Au cours de cette dernière année, tu as été pour moi une source d'inspiration constante. Ta persévérance et tes habitudes de vie saines sont un exemple précieux. Chaque jour, tu m'apportes l'équilibre qui me manque trop souvent. Je t'aime !

Enfin, travailler sur un dossier d'envergure comme celui de la fonderie Horne aura été toute une expérience. Je tiens vraiment à exprimer toute ma reconnaissance et mon respect aux citoyens et citoyennes engagées de Rouyn-Noranda, et plus particulièrement aux membres du comité ARET, qui n'ont cessé de me surprendre par leur connaissance étendue du dossier et par leurs recommandations perspicaces en vue de réduire les émissions de la fonderie. Ils se démènent sans relâche pour faire pression sur la fonderie et sur le gouvernement afin d'assurer un meilleur avenir pour leur ville bien-aimée. Il reste encore beaucoup de chemin à parcourir, mais je suis fier de dire que j'ai pu contribuer à ma manière, à leur donner un argument supplémentaire dans leur combat pour responsabiliser la Horne. Glencore n'a qu'à bien se tenir !

DÉDICACE

À tous ceux qui, comme moi, rêvent d'un pays du Québec.

« Fait de ta vie un rêve, et d'un rêve, une réalité »

Antoine de Saint-Exupéry

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE.....	iv
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	ix
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS.....	xii
RÉSUMÉ.....	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 INTRODUCTION À LA RECHERCHE	3
1.1 L'exploitation de la Fonderie Horne et ses conséquences environnementales	3
1.2 Les éléments de terres rares	12
1.3 Surveillance de la teneur atmosphérique en ET	15
1.4 Biosurveillance de la qualité de l'air.....	16
1.5 Objectifs de la recherche.....	20
CHAPITRE 2 TRACING ATMOSPHERIC DEPOSITION OF A WIDE RANGE OF TRACE ELEMENTS FROM THE HORNE SMELTER (ROUYN-NORANDA, QUÉBEC) USING COMPLEMENTARY MONITORING APPROACHES	22
2.1 Abstract.....	23
2.2 Introduction.....	24
2.3 Materials and methods	26
2.4 Results.....	33
2.5 Discussion	39
2.6 Conclusions.....	46
CHAPITRE 3 DISCUSSION GÉNÉRALE.....	47
3.1 Pollution de l'air ambiant.....	47
3.2 Perspectives sur la contamination d'ET dans l'écosystème forestier.....	48
3.3 Impact sur l'abondance du lichen	52
3.4 Retombées du projet de recherche	54

CONCLUSION56

ANNEXE A SUPPLEMENTAL INFORMATION : TRACING ATMOSPHERIC DEPOSITION OF A WIDE RANGE OF TRACE ELEMENTS FROM THE HORNE SMELTER (ROUYN-NORANDA, QUÉBEC) USING COMPLEMENTARY MONITORING APPROACHES57

RÉFÉRENCES73

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1** : Évolution des rejets atmosphériques annuels de différents ET par la fonderie Horne (tiré de l'INRP). Les points en rouge correspondent aux années où la fonderie est le plus important émetteur au Canada, et en bleu les années où c'est le plus important à l'échelle du Québec. 6
- Figure 1.2** : Évolution des rejets atmosphériques annuels des différentes gammes de matières particulaires par la fonderie Horne (tiré de l'INRP)..... 7
- Figure 2.1** : A - Location of sampling sites sampled (n = 24) along the south-east transect (≈ 50 km). Sites where passive atmospheric samplers (PAS) and biomonitors (*Cladonia rangiferina*, *Lycosidae*) were exposed or collected are indicated; B - Location of Rouyn-oranda city in the province of Québec, Canada; C - Wind rose estimates from 1989-2019 provided by the Meteorological Service of Canada, climate ID 7086716 et 7086720 (ECCC, 2019). For more details, see Table. SI-1. 28
- Figure 2.2** : Relationship between concentration (μmol/g dw) of As (n = 36), Pb (n = 48), Cu (n = 36), Y (n = 47), Pr (n = 47) and Nd (n = 47) measured in PUF-PAS and the distance of deployed PAS from Horne smelter. Equation, coefficient of determination (R²) and p-value (p) are given. 33
- Figure 2.3** : Relationship between concentration (μmol/g dw) of As (n = 114), Se (n = 114), Cu (n = 114) and Cd (n = 98) in biomonitor samples and the distance from Horne smelter. Measurements for lichens are in the left panels and for spiders in the right panels. Equation's coefficient of determination (R²) and p-value (p) are given. 36
- Figure 2.4** : Relationship between concentration (μmol/g dw) of La (n = 114), Ce (n = 114), Pr (n = 114), Nd (n = 114), Sm (n = 99), Gd (n = 106), Er (n = 77) and ΣREE (n = 114) in lichens samples and the distance from Horne smelter. Equation's coefficient of determination (R²) and p-value (p) are given. 37
- Figure 2.5** : Relationship between *C. rangiferina* ground cover (% , n = 4 per site) in 22 sampling sites and A. The distance from Horne Smelter. B. Mean concentration of Hg in *C. rangiferina*. Equation's coefficient of determination (R²) and p-value (p) are given. 38

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

Ag	Argent
Al	Aluminium
As	Arsenic
Au	Or
Ba	Baryum
Bi	Bismuth
CALA	<i>Canadian Association for Laboratory Accreditation</i>
Cd	Cadmium
Ce	Cérium
CGC	Commission Géologique du Canada
Co	Cobalt
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
DMA	<i>Direct Mercury Analyser</i>
DSP-AT	Direction de la santé publique de l'Abitibi-Témiscamingue
Dw	<i>Dry weight</i>
Dy	Dysprosium
ECPAS	<i>East China Post-Archean Shale</i>
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
Er	Erbium
ETR	Éléments de terre rare
ET	Éléments traces
Eu	Europium
Fe	Fer
Gd	Gadolinium

GPS	<i>Global Positioning System</i>
HCl	Acide chlorhydrique
He	Hélium
Hg	Mercure
HNO ₃	Acide nitrique
Ho	Holmium
ICP-QQQ	<i>Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>
INRP	Inventaire National des Rejets Polluants
La	Lanthane
Li	Lithium
Lu	Lutécium
MDDELCC	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte au Changement Climatique.
MDL	<i>Method detection limit</i>
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
NASC	<i>North American Shale Composite</i>
Nd	Néodyme
Ni	Nickel
NRCC	<i>National research council of Canada</i>
PAAS	Post-Archean Australian Shale
PAS	Échantillonneur atmosphérique passif
Pb	Plomb
Pd	Palladium
Pm	Prométhium
Pr	Praséodyme
Pt	Platine

PUF	Filtre de polyuréthane
REE	<i>Rare earth elements</i> (Terres rares)
Sb	Antimoine
Se	Sélénium
Sm	Samarium
UdeM	Université de Montréal
UQAM	Université du Québec à Montréal
Tb	Terbium
Ti	Titane
Tm	Thullium
V	Vanadium
Y	Yttrium
Yb	Ytterbium
Zn	Zinc

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

[X]	Concentration de l'élément X
%	Pourcentage
°	Degré
ng	Nanogramme
µg	Microgramme
Kg	Kilogramme
m	Mètre
mg	Milligramme
mL	Millilitre

RÉSUMÉ

La fonderie Horne, à Rouyn-Noranda, est une importante fonderie de cuivre présentant un lourd historique d'émission atmosphérique de métaux. Cependant, on en sait très peu sur le dépôt de métaux d'intérêt émergents, potentiellement liés à l'augmentation des activités de recyclage. Pour combler cette lacune de connaissances, le présent travail visait à étudier le devenir environnemental d'une large gamme d'éléments traces (ET) en utilisant des méthodes de surveillance complémentaires. Nous avons quantifié la présence de ces contaminants dans des échantillonneurs passifs d'air équipés de mousse de polyuréthane (PUF) et dans deux biomoniteurs (lichen *Cladonia rangiferina* ; araignée *Lycosidae*). Les échantillons ont été collectés le long d'un transect sud-est s'étendant sur 50 km à partir de la fonderie Horne. Nos approches de surveillance englobent différents composants de l'écosystème forestier, indiquant de manière constante un enrichissement significatif en divers ET, notamment As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn. De plus, nous avons mesuré l'enrichissement d'autres éléments (par exemple, Ba, V, Mo, éléments des terres rares) qui sont nouvellement rapportés dans cette zone et ne font pas actuellement l'objet d'efforts de surveillance environnementale. Il en ressort que la contamination au Hg et Ag semble être étroitement corrélée à l'abondance des lichens. De plus, nos résultats expriment un patron spatial typique des sources d'émission ponctuelle, avec une relation claire de décroissance exponentielle avec la distance de la fonderie. Ainsi, on observe à proximité de la fonderie un enrichissement important de la plupart des ET, tandis que les sites plus éloignés présentent des niveaux de métaux similaires aux concentrations de fond géochimiques trouvées dans des zones vierges et non affectées par les activités minières (Nunavut et Nord du Québec). Il est important de noter que les proportions relatives d'éléments de terres rares n'ont montré aucune anomalie à travers les sites échantillonnés, suggérant que leur présence dans le paysage environnant est probablement due aux apports de concentré de cuivre de la fonderie plutôt qu'aux activités de recyclage des déchets électroniques. Ces résultats témoignent de l'importance d'utiliser des outils de surveillance complémentaires pour évaluer le dépôt atmosphérique et comprendre les contaminants historiques et émergents dans les écosystèmes miniers, offrant ainsi une perspective élargie sur la qualité des environnements terrestres.

Mots clés : ; Métaux ; Échantillonneurs d'air passifs ; Bioaccumulation ; Lichens ; Araignées; Pollution atmosphérique ; Qualité de l'environnement ; Terres rares ; Recyclage

ABSTRACT

Atmospheric deposition in terrestrial surroundings of the Horne smelter has been previously documented for metals associated with local mining activities. However, little is known about the deposition of metals of emerging concern, potentially linked to increasing recycling activities. To address this knowledge gap, the present work aimed to investigate the environmental fate of a wide range of trace elements (TE) using complementary monitoring methods. We quantified the presence of these contaminants in passive air samplers (PAS) equipped with polyurethane foam (PUF) and in two biomonitors (lichen *Cladonia rangiferina*; spider *Lycosidae*). Samples were collected along a southeast transect spanning 50 km from the Rouyn-Noranda area, which is impacted by mining-impacted. Our monitoring approaches encompassed different components of the forest ecosystem, consistently indicating significant enrichment in various TE, including As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn. Additionally, we measured enrichment of other elements (e.g. Ba, V, Mo, rare earth elements) which are newly reported in this area and are not currently monitored for environmental concerns. Interestingly, Hg and Ag contamination appears to be closely correlated with lichen abundance. Furthermore, while a clear enrichment of most TE was measured near the smelter, locations farther away exhibited metal levels similar to the geochemical background concentrations found in pristine regions unaffected by mining activities (Nunavut and Northern Quebec). Importantly, rare earth elements showed no anomalies across the sampled sites, suggesting that their presence in the surrounding environment is likely attributed to copper concentrate inputs from the smelter rather than e-waste recycling activities. These findings emphasize that integration of complementary monitoring tools across environmental compartments is crucial for tracking historical and emerging contaminants in mining-impacted ecosystems, offering a robust strategy to assess atmospheric deposition and providing comprehensive information on the quality of terrestrial environments.

Keywords : Metals ; Passive air samplers ; Bioaccumulation ; Lichens ; Spiders ; Air pollution ; E-waste ; Air pollution ; Environmental quality ; Recycling

INTRODUCTION

La pollution de l'environnement est l'un des principaux défis auxquels sont confrontées les sociétés modernes (Ali & Khan, 2017; Tovar-Sánchez *et al.*, 2018). Nos activités ont un impact considérable sur les cycles biogéochimiques naturels, en particulier celui des éléments faiblement concentrés dans l'environnement, tels que les éléments traces (ET) (Rauch & Pacyna, 2009). Bien que les ET soient naturellement présents dans l'environnement, certaines activités industrielles, telles que l'extraction minière et la pyrométallurgie, contribuent à un enrichissement considérable des concentrations naturelles (le fond géochimique) (Nriagu & Pacyna, 1988). En outre, comme ils ne peuvent pas être décomposés biologiquement ou chimiquement, les ET représentent un risque à long terme pour la santé publique et écosystémique (Ali *et al.*, 2019).

Pourtant, bien que l'extraction minière et la pyrométallurgie soient à l'origine de problèmes de pollution majeurs et qu'elles constituent une menace pour l'intégrité des écosystèmes (Paoli *et al.*, 2015), ces industries sont indispensables à la production d'une multitude de produits du quotidien (Navrátil & Minařík, 2002). À mesure que la transition vers des technologies à faible émission de carbone s'accélère, la criticité des activités minières et métallurgiques risque même d'aller en s'accroissant (Vidal *et al.*, 2013). C'est dans cette dualité que s'inscrit la fonderie Horne, qui est au cœur du développement économique de Rouyn-Noranda en tant qu'unique fonderie de cuivre au pays, tout en étant aussi l'un des plus grands émetteurs atmosphériques d'ET (Environnement Canada, 2021).

Depuis la fermeture des mines de cuivre locales, la fonderie Horne se spécialise dans l'affinage personnalisé de concentrés complexes provenant de fournisseurs internationaux (MDDELCC, 2018). Ces concentrés contiennent diverses impuretés métalliques à des concentrations variables, ce qui se répercute sur les rejets atmosphériques associés aux activités de la fonderie. Malgré une réduction significative des rejets atmosphériques d'ET au cours des dernières décennies, leur niveau reste une préoccupation majeure, en particulier pour l'arsenic, qui dépasse largement la norme nationale en vigueur (Bilodeau *et al.*, 2019). En parallèle à l'affinage de concentrés de cuivre, la fonderie est également engagée dans le recyclage des déchets électroniques et des déchets industriels dangereux depuis 1984, permettant d'en extraire de

nombreux métaux précieux (Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Se, Te, Ni, Pb et Bi) (Telmer *et al.*, 2006). D'ailleurs, des investissements récents ont permis de doubler la capacité annuelle de la fonderie à traiter ce genre de déchets, passant de 50 000 tonnes en 2014 à 100 000 tonnes en 2018, ce qui en fait la plus importante installation de recyclage de ce type en Amérique du Nord (Fonderie Horne, 2020). En outre, une récente étude d'impact économique du secteur de la transformation du cuivre au Québec prévoit que le recyclage deviendra de plus en plus important à mesure que l'offre canadienne de concentrés de cuivre diminuera (Aviso Conseil, 2019). Cette perspective d'intensification des activités de recyclage justifie une vigilance accrue à l'égard de plusieurs ET moins conventionnels (par exemple, Ba, Cr, Li, Mo, Sb, Se, les éléments de terres rares et les métaux du groupe du platine) (Khaliq *et al.*, 2014 ; Kumar *et al.*, 2017).

Actuellement, il existe une importante lacune de connaissances concernant le devenir environnemental des ET émis par les hautes cheminées qui surplombent la ville de Rouyn-Noranda. Dans le cadre du présent mémoire, nous nous intéressons donc à la contamination atmosphérique et son dépôt dans les écosystèmes forestiers situés au sud-est de la fonderie, soit en aval des vents dominants (ECCC, 2019). L'intention est d'y évaluer le devenir environnemental d'une gamme d'ET beaucoup plus large que ce qui a été fait par le passé, et ce à l'aide de différents outils complémentaires. En choisissant délibérément une source ponctuelle et isolée d'émissions métalliques dans l'atmosphère, nous sommes en mesure d'exploiter la diminution des dépôts d'éléments qui se produit avec la distance par rapport à la fonderie. Cela permettra d'évaluer le degré d'enrichissement en ET par rapport aux concentrations du fond géochimique dans la région de Rouyn-Noranda. Ces informations vont permettre de mieux cibler les outils nécessaires à l'échantillonnage et la détection d'éléments traces d'intérêts émergents, tout en fournissant également une perspective sur l'impact de la contamination polymétallique.

Ce mémoire est structuré en trois (3) chapitres. Le premier chapitre constitue une introduction qui expose la problématique à l'étude, les objectifs de recherche et les hypothèses formulées. Il met en évidence l'importance du sujet étudié, en soulignant les lacunes existantes dans les connaissances actuelles. Le deuxième chapitre est un article scientifique en voie d'être soumis dans la revue *Environmental Research*. Enfin, le troisième et dernier chapitre expose et interprète les résultats de l'étude à la lueur de la littérature scientifique pertinente et du contexte sociopolitique québécois.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION À LA RECHERCHE

Dans ce chapitre, une description de la fonderie Horne et de ses impacts sont exposés, ainsi que certains cadres théoriques importants à la compréhension de l'étude effectuée.

1.1 L'exploitation de la Fonderie Horne et ses conséquences environnementales

1.1.1 Origine et alimentation en cuivre

La fonderie Horne, située à Rouyn-Noranda (Québec), est l'unique fonderie de cuivre au Canada depuis la fermeture de celle de Timmins (Ontario) en 2005. Son origine remonte à la découverte d'un immense gisement d'or et de cuivre lors des travaux de prospection de Edmund Horne en 1920 (Glencore, 2021). En effet, la ville de Rouyn-Noranda surmonte la ceinture de roche verte de l'Abitibi, qui est la plus importante formation de roches vertes au monde et est riche en cuivre et en or (Veillette *et al.*, 2005). L'exploitation minière intensive qui en découle est au cœur du développement économique de la région. De 1927 à 1976, la fonderie Horne était approvisionnée exclusivement en minerai de cuivre provenant des mines locales, soit les mines Quemont et Horne. Après la fermeture de ces mines en 1971 et 1976 respectivement, la fonderie a dû se spécialiser dans le traitement de concentrés et de matériaux complexes contenant des proportions variables mais importantes d'impuretés pour assurer sa viabilité économique (MDDELCC, 2018). De nos jours, les 800 000 tonnes de concentrés et matériaux alimentant la fonderie proviennent de plus de 200 clients à travers le monde, avec seulement un maigre 11 % provenant des régions de l'Abitibi et du Nord de l'Ontario.

1.1.2 SO₂ et pluies acides

Les concentrés de cuivre contiennent environ 30 à 35% de soufre, qui est utilisés comme source d'énergie dans le procédé de fusion, mais qui entraînent également l'émission de SO₂ dans l'atmosphère. Avant la mise en fonction de l'usine d'acide sulfurique en 1989, la fonderie Horne était le plus important émetteur de SO₂ atmosphérique au Québec, contribuant ainsi à la problématique des pluies acides (Dupont, 2004). Des analyses dendrogéochimiques confirment le caractère primordial de cette problématique. En effet, les valeurs de $\delta^2\text{H}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ obtenues sur

des arbres près de la fonderie montrent des changements majeurs à partir de 1928 (Savard *et al.*, 2005). Les concentrations atmosphériques de SO₂ auraient entraîné une réponse rapide au niveau du feuillage, affectant la photosynthèse et donc la croissance des arbres. Les écosystèmes lacustres environnants ont également subi les impacts de ces émissions. Par exemple, la reconstitution historique du pH du lac de la Pépinière, à proximité de Rouyn-Noranda, suggère une augmentation de son acidité à partir de 1927, passant d'un pH naturellement acide de 5,5 avant l'industrialisation à un pH de 4,8 en 1998 (Alpay *et al.*, 2006). La mise en service de l'usine d'acide sulfurique permet toutefois une réduction considérable des émissions atmosphériques de SO₂ (Environnement Canada, 2021). Bien qu'elle reste encore aujourd'hui la principale source d'émissions atmosphériques de SO₂ au Québec, les effets positifs de l'usine d'acide sulfurique se font rapidement sentir (Dupont, 2004). En 2019, l'entreprise estime que le taux de captation du soufre est de 96% (Fonderie Horne, 2020).

1.1.3 Émissions atmosphériques de particules polymétalliques

Suivant la résolution de l'enjeu des émissions de SO₂, l'attention se porte sur les émissions atmosphériques de particules polymétalliques par la fonderie Horne. Depuis 1993, ces émissions doivent être déclarées à l'inventaire national des rejets polluants (INRP)¹. Les déclarations reposent sur des échantillonnages effectués au niveau des cheminées de la fonderie, mais aussi sur des modélisations quant aux émissions fugitives. On constate ainsi à la **Fig. 1.1** que, malgré d'importantes mesures de prévention de la pollution au cours des dernières décennies, la fonderie Horne demeure le principal pollueur industriel au Québec pour ce qui est de plusieurs métaux, et notamment l'As (Environnement Canada, 2021).

On observe une hausse des concentrations d'As entre 1996 et 2000, qui pourrait être attribuable à l'introduction du procédé de désantimoineisation à l'hydroxyde de sodium utilisé pour traiter les concentrés riches en As (Gagné, 2009). Cependant, en réponse aux préoccupations citoyennes, ce procédé a été abandonné en 2005, ce qui a permis une réduction notable des émissions atmosphériques d'As (MDDELCC, 2018). Malgré cela, les émissions d'As associées aux activités de la fonderie dépassent encore largement la norme nationale en vigueur (Bilodeau *et al.*, 2019).

¹ <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/inventaire-national-rejets-polluants/outils-ressources-donnees/tableau-de-bord-toute-lannee.html>

Il existe assez peu d'information sur la spéciation des différents ET rejetés par la fonderie Horne. La spéciation des ET se réfère aux différentes formes chimiques sous lesquelles ils peuvent se présenter, chacune ayant des propriétés et des comportements distincts. Par exemple, l'As peut se présenter sous différentes formes (spéciation) dans l'environnement (ex. As(III), As(V), acide monométhylarsonique (MMA) et acide diméthylarsonique (DMA)). Chacune de ces formes a une composition chimique différente et peut avoir des implications environnementales spécifiques. Par exemple, l'As(III) est généralement considéré comme plus toxique et plus mobile dans l'environnement que l'As(V). À proximité des fonderies de cuivre, il a été observé que l'As se trouve généralement sous sa forme pentavalente, ce qui serait dû aux processus de traitement et de manipulation des concentrés de cuivre, qui peuvent favoriser la conversion de l'As en sa forme oxydée (Cullen & Reimer, 1989; Sánchez de la Campa *et al.*, 2015).

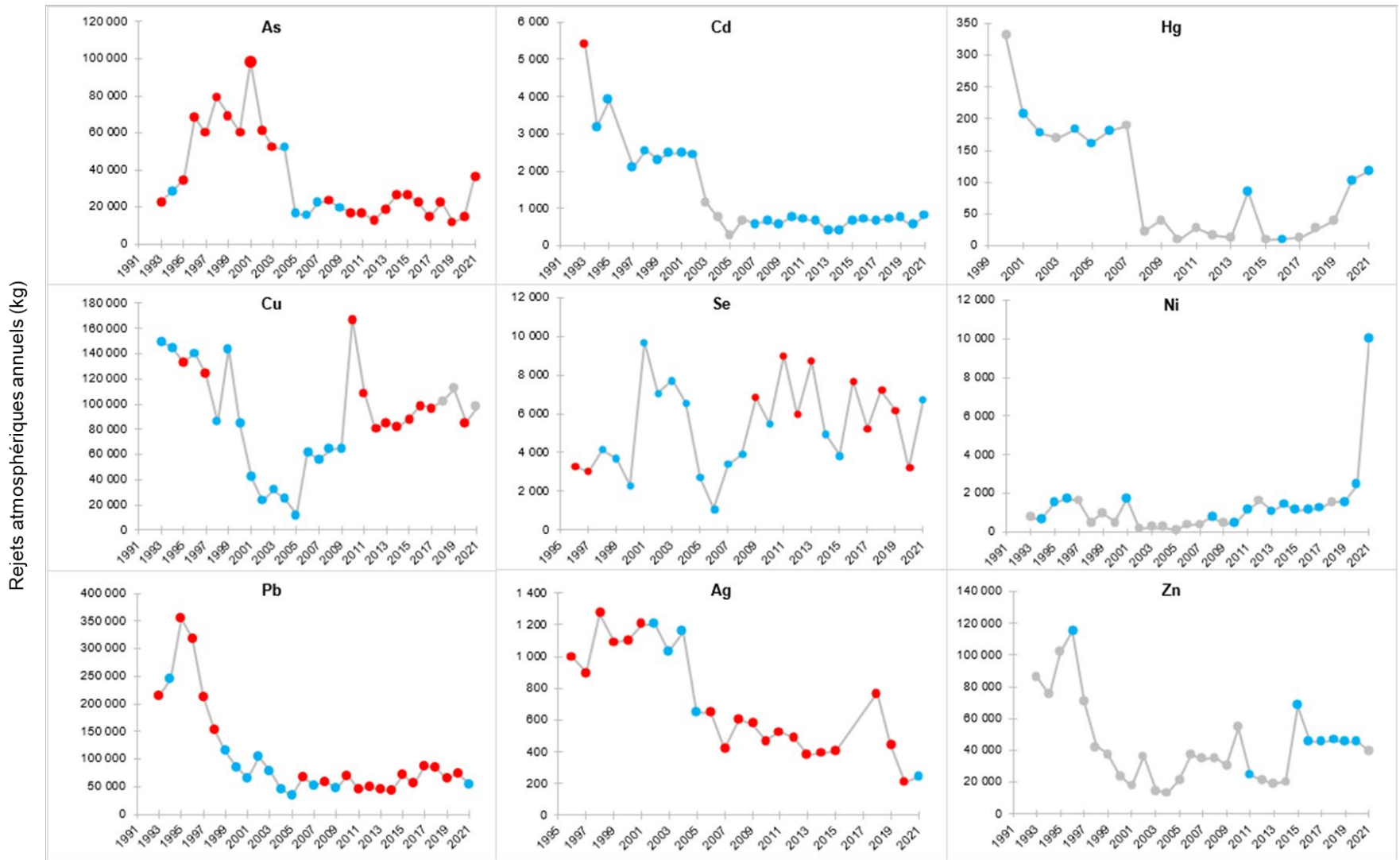


Figure 1.1 : Évolution des rejets atmosphériques annuels de différents ETM par la fonderie Horne (tiré de l'INRP). Les points en rouge correspondent aux années où la fonderie est le plus important émetteur au Canada, et en bleu les années où c'est le plus important à l'échelle du Québec.

Pour compliquer encore un peu les choses, dans l'air ambiant, l'un des plus importants vecteurs de polluants dans l'atmosphère est la matière particulaire (PM), notamment pour les ET. La taille de ces particules régit leur mobilité atmosphérique et leur dépôt subséquent, ainsi que leur teneur en ET. Par exemple, on trouve l'As en plus grande proportion dans les PM_{2,5} que dans les PM₁₀ (Tanda *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2021). Comme illustré à la **Fig. 1.2**, les émissions annuelles de matières particulaires par voie atmosphérique de la fonderie Horne sont de l'ordre des centaines de tonnes.

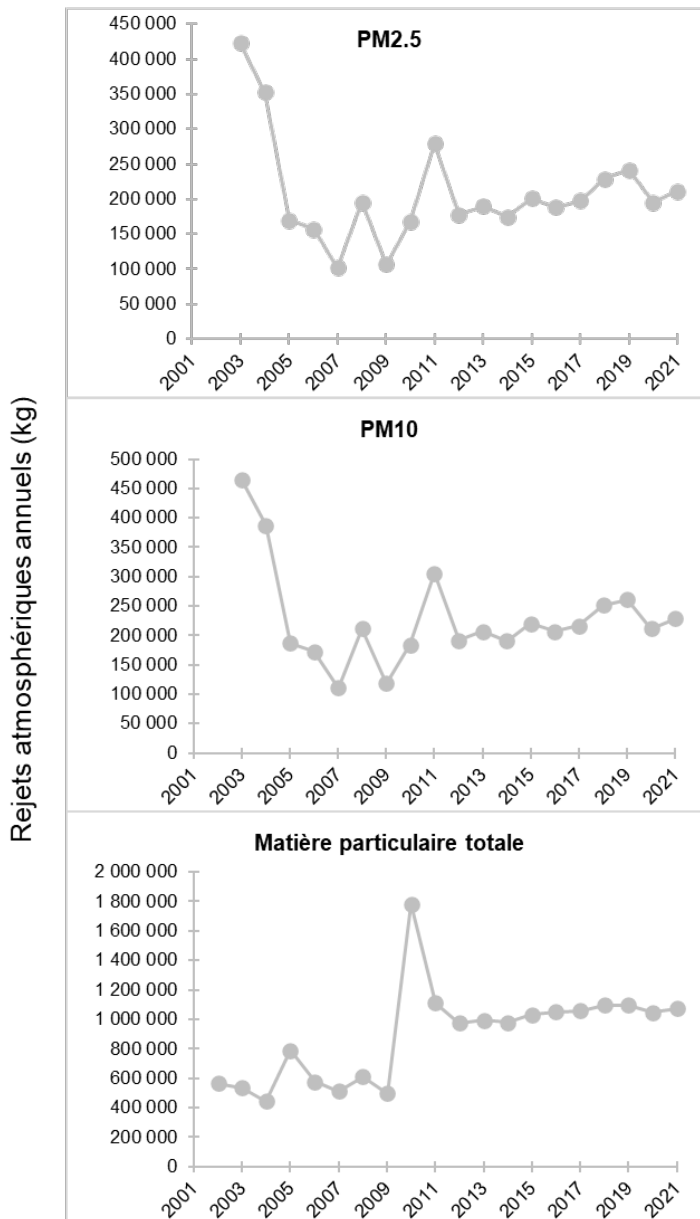


Figure 1.2 : Évolution des rejets atmosphériques annuels des différentes gammes de matières particulaires par la fonderie Horne (tiré de l'INRP).

1.1.4 Dépôts atmosphériques dans les écosystèmes terrestres

La pollution particulaire émise par la fonderie Horne peut se propager sur de longues distances avant de se déposer dans l'environnement, soit par dépôt humide ou par dépôt sec. D'une part, les particules en suspension dans l'atmosphère peuvent agir comme des noyaux de condensation des précipitations. Les polluants présents dans ces particules se trouvent ainsi incorporés aux précipitations. Les précipitations vont ensuite lessiver une partie des polluants présents entre le sol et la base du nuage. D'autre part, les particules peuvent se déposer indépendamment des précipitations sur les surfaces, par inertie, sédimentation ou interception. Le taux de dépôt atmosphérique varie en fonction de la taille des particules, du type de surface ainsi que des conditions météorologiques. Mentionnons également que les polluants particuliers déposés sur les surfaces peuvent être réémis dans l'atmosphère sous l'effet du vent ou d'une perturbation anthropique.

Les dépôts atmosphériques de particules polymétalliques contribuent à la contamination de nombreux compartiments environnementaux. Dans la région de Rouyn-Noranda, l'ampleur des dépôts atmosphérique est telle que, en 1997, la Commission géologique du Canada (CGC) lance son programme « Métaux dans l'environnement » qui se focalise spécifiquement sur le cas de la fonderie Horne. Ce programme a mobilisé un groupe de recherche interdisciplinaire afin d'exécuter une série d'études coordonnées dans le paysage environnant Rouyn-Noranda (Telmer *et al.*, 2006). En choisissant délibérément une source ponctuelle et relativement isolée d'émissions atmosphériques, ils ont pu exploiter la diminution des dépôts d'ET qui se produit avec l'éloignement de la source afin d'estimer le rôle de la fonderie sur les concentrations de métaux présents dans divers compartiments environnementaux.

Les travaux menés par Hou *et al.* (2006) montrent que les horizons organiques à la surface du sol sont fortement enrichis en Pb. L'analyse de la composition isotopique du Pb dans les sols confirme d'ailleurs que la fonderie Horne est la principale source de cette contamination. La provenance de la contamination métallique est également validée par la concordance des rapports As/Cu, Pb/Cu et Zn/Cu entre les échantillons prélevés dans la cheminée et ceux provenant du panache atmosphérique (Wong *et al.*, 2006). Par ailleurs, l'examen des particules récoltées dans l'humus au microscope à balayage électronique permet, encore une fois, de confirmer qu'elles

proviennent de la fonderie (Knight & Henderson, 2005). Ces particules présentent des signes de fusion partielle, indiquant leur passage à travers un précipitateur électrostatique, ce qui se traduit en poussière polymétallique avec des degrés de cristallisation variés. La taille de ces particules polymétalliques décroît en fonction de la distance à partir de 35 km de la source, atteignant environ 3 µm à 100 km de la fonderie (Knight & Henderson, 2006). Les échantillons d'humus montrent un enrichissement en Cu et en Pb nettement concentré autour de la fonderie (Knight & Henderson, 2006). On y constate que deux facteurs majeurs influencent la distribution de ces métaux dans l'humus, soit la distance de la fonderie et l'orientation par rapport aux vents dominants. L'analyse des échantillons d'humus permet aussi de mesurer qu'une plus grande proportion de la contamination se trouve en phase labile à proximité de la fonderie, ce qui est susceptible d'en affecter la biodisponibilité. Bien que les émissions de Pb de la fonderie soient considérablement plus élevées que celles de Cu, l'humus est davantage enrichi en Cu qu'en Pb, ce qui s'explique par la plus grande affinité du Cu pour la matière organique (Knight & Henderson, 2006). Les horizons B et C du sol présentent également un enrichissement considérable en Cu et en Pb, mais il semble que les concentrations dans ces horizons découlent principalement de la composition de la géologie sous-jacente.

Par ailleurs, les concentrations de métaux dans différentes matrices environnementales telles que la neige, la tourbe, l'humus, ainsi que dans l'eau et les sédiments des lacs, présentent une distribution spatiale relativement similaire. Le panache de contamination est centré sur la fonderie et, bien qu'il soit relativement circulaire, il présente une élongation vers l'est en raison de l'orientation des vents dominants (Bonham-Carter *et al.*, 2006). L'empreinte spatiale de cette contamination est énorme, avec des concentrations d'ET jusqu'à 1000 fois supérieures au fond géochimique, soit les concentrations naturellement présentes dans la région. À la fin des années 1990, en moyenne, les concentrations de métaux ne diminuent jusqu'au niveau du fond géochimique qu'à partir d'environ 65 km de la source, avec une variation de ± 5 km.

La plupart des travaux de la CGC se concentrent sur les dépôts de Cu et de Pb. Cependant, l'analyse des concentrations de métaux dans la neige réalisée par Kliza *et al.* (2005) a aussi révélé un enrichissement considérable en Al, Fe, Cd, Zn, As et Sb attribuable aux activités de la fonderie. En examinant les proportions relatives des formes dissoutes et particulaires de chaque élément, les chercheurs ont constaté que la solubilité de certains métaux (Ag, Sb et Zn) augmente avec la

distance par rapport à la fonderie. De plus, en s'appuyant sur les registres d'émissions de la fonderie et en les comparant aux profils dans les sédiments de 9 lacs à proximité de la fonderie, Telmer *et al.* (2006) montrent que la contamination historique a tendance à être remobilisée vers la surface. Autrement dit, la contamination n'est pas enterrée à la vitesse de sédimentation, mais à un rythme plus lent, ce qui explique en partie sa persistance. Leurs résultats ont permis de modéliser statistiquement la relation entre la distance de la fonderie et les concentrations dans la couche supérieure de sédiments de ces lacs. Ensuite, en éliminant l'effet de la distance, ils ont pu déterminer que la géologie du substratum rocheux et le pH des lacs ne sont pas des facteurs contrôlant significativement les concentrations de Cu, Zn, Pb et As. Finalement, illustrant le fait qu'ils sont co-rejetés par une même source, des relations ont pu être établies entre l'enrichissement en Cu et celui du Zn, Cd, ainsi que, dans une moindre mesure, du Pb et de l'As.

Il convient de rappeler à ce stade que la fonderie Horne est située au centre de la ville de Rouyn-Noranda. Ainsi, le quartier Notre-Dame se trouve directement adjacent à la fonderie, en aval des vents dominants provenant du nord-ouest (Bilodeau *et al.*, 2019). Les habitants de ce quartier sont donc susceptible d'être considérablement plus exposés aux émissions diffuses et fugitives provenant de la fonderie (Gagné, 2009). Les études récentes de biosurveillance menées par la direction régionale de la santé publique y ont révélé que les concentrations d'As dans les ongles des enfants étaient en moyenne 3,7 fois plus élevées que chez la population témoin à Amos (Québec). L'exposition humaine s'y produit principalement par deux voies, soit l'inhalation d'air chargé en particules polymétalliques et par l'ingestion de poussières (Bilodeau *et al.*, 2019). Les concentrations dans l'air ambiant y seraient principalement influencées par les activités de la fonderie, mais aussi par une remise en suspension des poussières s'étant préalablement déposées au sol.

1.1.5 Recyclage de déchets

Le modèle d'affaire de la fonderie Horne ne se limite cependant pas à la transformation de concentré de cuivre. En effet, dans l'optique d'une diversification de ses activités, la fonderie a réalisé un agrandissement de ses installations en 1984 afin de procéder au recyclage des matériaux riches en métaux précieux tels que les cartes de circuits électroniques et les pièces d'ordinateurs, qui contiennent jusqu'à 60 éléments différents, incluant Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Se, Ni, Pb et Bi (Telmer *et al.*, 2006; Namias, 2013). Les activités de recyclage de la fonderie contribuent ainsi à inscrire l'entreprise dans le modèle de l'économie circulaire, faisant d'elle la plus grande installation de ce type en Amérique du Nord. Ces activités de recyclage ne se limitent toutefois pas aux seuls déchets électroniques, mais incluent aussi des boues industrielles et des déchets dangereux provenant de clients internationaux (Gerbet, 2022). L'entreprise fait valoir que le recyclage du cuivre contenu dans ces déchets émet jusqu'à 80% moins de CO₂ que la production de cuivre à partir de l'extraction minière. Cependant, les déchets traités par la fonderie Horne ne contiennent pas seulement du cuivre, mais aussi des BPC, du Pb, de l'As, et d'autres contaminants potentiellement problématiques pour la qualité de l'air à Rouyn-Noranda.

L'infrastructure de recyclage de la fonderie Horne s'appuie sur le procédé Noranda, un procédé pyrométallurgique commercial (Khaliq *et al.*, 2014). Ce procédé implique l'introduction d'un mélange de concentré de cuivre et de déchets riches en métaux dans une cuve de fonte chauffée à 1250 °C. Le coût énergétique de ce procédé hautement énergivore est partiellement réduit en utilisant les plastiques issus des déchets électroniques comme combustible. Au cours du processus, les impuretés majeures telles que le Fe, le Pb et le Zn sont converties en oxyde et séparées du Cu. Le Cu ainsi épuré peut ensuite être affiné dans un four à anode pour atteindre une pureté de 99,1%. Le résidu restant (0,9%) contient, entre autres, de l'Au, de l'Ag, du Pt, du Pd, du Ni, du Se et du Te. Le procédé Noranda, comme les procédés pyrométallurgiques en général, permet une séparation rapide et efficace des métaux d'intérêt (Kumar *et al.*, 2017). Cependant, il entraîne la génération de dioxines, de furanes et d'ET par voie atmosphérique, ce qui présente des enjeux de contamination environnementale (Khaliq *et al.*, 2014). En effet, certains ET, tel que le Pb, le Cd et le Hg sont volatils à la température de fusion du cuivre.

Or, au cours des dernières années, des investissements substantiels ont été entrepris afin de doubler la capacité annuelle de traitement de déchets électroniques de la fonderie, passant de 50 000 tonnes à 100 000 tonnes (Fonderie Horne, 2020). Cette expansion est en phase avec la tendance croissante du recyclage, qui gagne en importance alors que l'approvisionnement canadien en concentrés de cuivre diminue, en raison de l'épuisement imminent des mines Bracemac-McLeod, Strathcona, Kidd Creek et 777, entre autres (Aviso Conseil, 2019). Cette perspective d'intensification des activités de recyclage justifie la nécessité d'une vigilance accrue en ce qui a trait à l'émission de plusieurs ET ne faisant pas actuellement question d'une surveillance environnementale extensive (par ex. Ba, Cr, Li, Mo, Sb, Se, éléments de terres rares et groupe du Pt) (Khaliq *et al.*, 2014; Kumar *et al.*, 2017). Il convient de noter que ces émissions sont particulièrement complexe en termes de composition. Les interactions entre les différents métaux peuvent exercer une grande influence sur leur absorption et leur toxicité (Fortoul *et al.*, 2005). Cependant, il est difficile de généraliser puisque'on peut autant observer des effets additifs, que des effets antagonistes ou synergiques, en fonction de la combinaison spécifique de métaux étudiée (Balistrieri & Mebane, 2014).

1.2 Les éléments de terres rares

L'importance accrue des activités de recyclage de déchets électroniques justifie d'accorder une attention particulière aux éléments de terres rares (ETR) dans la surveillance environnementale entourant les activités de la fonderie Horne. Pour aborder ces sujets, une compréhension générale des ETR est nécessaire.

Les ETR comprennent d'abord l'ensemble des lanthanides, soit, par ordre atomique croissant, lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), prométhium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) et lutétium (Lu). L'yttrium (Y) est également considéré comme un ETR puisqu'ils partagent plusieurs propriétés chimiques avec les lanthanides (EPA, 2012). Malgré leur appellation de « terres rares », ces éléments ne sont ni rares ni terreux. Par exemple, le Ce est plus abondant dans la croûte terrestre que le Cu et le Pb, alors que l'ensemble des ETR (sauf le Pm, qui ne forme pas d'isotope stable) sont plus abondants que l'Ag et le Hg (Taylor & McLennan, 1985). Même les ETR les plus rares sont plus abondants que le Cd et le Se (Tyler, 2004). Leur

appellation résulte plutôt du fait que les ETR ne forment que rarement des gisements comprenant des concentrations importantes et nécessitent donc des processus d'extraction complexes pour être exploités (Dostal, 2017; Balaram, 2019). Ces éléments forment un groupe géochimiquement cohérent partageant plusieurs caractéristiques, dont la configuration de leurs électrons de valence et leur électropositivité, ce qui leur confère des propriétés phosphorescentes, magnétiques et catalytiques uniques. À l'exception du Ce et de l'Eu, les ETR se présentent sous forme trivalente (Ln^{3+}) dans l'environnement (Migaszewski & Gałuszka, 2015). Les différences subtiles dans le comportement géochimique des ETR sont dues au phénomène de « contraction des lanthanides », qui voit leur rayon ionique diminuer avec l'augmentation du numéro atomique.

Les éléments de terres rares (ETR) ont un impact significatif sur notre mode de vie moderne, bien que la plupart des gens ne soient pas familiers avec eux. Ils ont de multiples applications dans les industries de haute technologie (Haque *et al.*, 2014; Adeel *et al.*, 2019). Ils sont notamment utilisés dans les convertisseurs catalytiques des voitures, les aimants permanents, les batteries rechargeables, les écrans plats, les téléphones cellulaires, et se retrouvent donc dans une multitude d'objets de la vie quotidienne (Adeel *et al.*, 2019; Balaram, 2019; Charalampides *et al.*, 2015; Jordens *et al.*, 2013; Brewer *et al.*, 2022). La demande pour ces éléments a explosé au cours des dernières décennies. Or, les recherches sur les ETR se sont principalement concentrées dans les domaines de la géologie (Gonzalez *et al.*, 2014) et de l'industrie (Migaszewski & Galuszka, 2015). L'intérêt pour l'étude des ETR au sein des écosystèmes ne s'est manifesté que plus récemment (Piarulli *et al.*, 2021), notamment en réponse à la multiplication des projets d'extraction et à l'accroissement fulgurant de la demande en ETR, conduisant à une libération croissante de ces éléments dans l'environnement (Adeel *et al.*, 2019). Malgré quelques études pionnières sur les effets toxicologiques potentiels d'ETR liés à leur bioaccumulation dans les organismes (Borgmann *et al.*, 2005; Vukov *et al.*, 2016; Cardon *et al.*, 2019), nos connaissances demeurent insuffisantes, en particulier en ce qui concerne les ETR émis dans l'atmosphère. Les travaux de Waring & Watling (1990) et de Pairon *et al.* (1995) suggèrent d'ailleurs que l'inhalation de ces éléments peut entraîner leur accumulation dans les voies respiratoires, causant des pneumoconioses chez l'homme (McDonald *et al.*, 1995; Rim *et al.*, 2013).

Il a aussi été démontré que les ETR s'accumulent dans une variété d'environnements et de groupes taxonomiques (Tu *et al.*, 1994; Chiarenzelli *et al.*, 2001; Chu *et al.*, 2014; Técher *et al.*, 2020). Bien que certaines études rapportent des sources naturelles d'ETR dans le biote (Marginson *et al.*,

2023), leur présence dans les tissus des plantes et des animaux peut aussi être attribuable à des sources anthropiques (ex. industrie minière, métallurgique et recyclage de déchets électroniques) (Gwenzi *et al.*, 2018). Redling (2006) suggère même que les ETR d'origine anthropique se présentent sous des formes plus biodisponibles que ceux naturellement présents dans l'environnement. Les effets des ETR sur la santé environnementale dans des conditions chroniques ne sont toutefois pas entièrement compris. Ainsi, il existe une lacune de connaissance importante à combler quant à la présence des ETR dans l'environnement, et notamment dans les dépôts atmosphériques associés aux activités de recyclage de déchets par pyrométallurgie (Wang & Liang, 2015). Cela est d'autant plus important compte tenu des avancées dans les techniques de spectrométrie de masse utilisant un ICP-QQQ, qui facilite la quantification des ETR dans diverses matrices environnementales (Merten & Büchel, 2004).

Il existe une différence naturelle dans les concentrations d'ETR, reflétant l'effet d'Oddo-Harkins, où les éléments à numéro atomique pair présentent des concentrations environnementales environ un ordre de grandeur supérieur à ceux avec un numéro atomique impair (Cicconi *et al.*, 2021). Par conséquent, un graphique des concentrations naturelles des ETR dans l'environnement présente une distribution en forme de « zigzag » caractéristique. Afin d'éliminer cet effet et d'identifier des écarts dans les proportions des différents ETR par rapport à ce qui se trouve naturellement dans l'environnement, leurs concentrations sont normalisées à l'aide d'ensembles de données de référence (Migaszewski & Gałuszka, 2015; Tostevin, 2021). Les ensembles de données de références couramment utilisés dans la littérature sont les suivants : (I) Chondrite (Boynnton, 1984), (II) CI Chondritic Meteorite (Anders & Grevesse, 1989), (III) Primitive Mantle Values (McDonough & Sun, 1995), (IV) Eastern China Post-Archean Shale (Gao *et al.*, 1998), (V) North American Shale Composite (Gromet *et al.*, 1984) et (VI) Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Pourmand *et al.*, 2012).

Les pics et les creux observés dans la distribution normalisée sont connus sous le nom d'anomalies. La présence (ou l'absence) de telles anomalies peut fournir des indications sur l'origine naturelle ou anthropique des ETR dans l'environnement, ainsi que sur les processus régissant leur devenir environnemental (Rusu *et al.*, 2006; Spickova *et al.*, 2010; Agnan *et al.*, 2013). Il reste cependant qu'assez peu d'études ont considéré les patrons d'ETR tels que les anomalies pour déterminer leur origine, et donc l'influence des différents paramètres environnementaux reste peu documentée.

1.3 Surveillance de la teneur atmosphérique en ET

Comme les activités de la fonderie Horne conduisent à l'émission de divers ET par voie atmosphérique et que leur dépôt subséquent constitue un risque pour les écosystèmes et la santé publique (Luo *et al.*, 2015; Ali *et al.*, 2019), la surveillance environnementale et un contrôle adéquat des émissions atmosphériques apparaissent essentiels au maintien des activités. Cependant, les émissions de fonderies sont notoirement variables en ce qui a trait à leur teneur en ET. Par conséquent, les approches de surveillance pertinentes doivent fournir des informations intégrées dans le temps afin de ne pas se limiter à un simple instantané de la situation.

De manière générale, les métaux sous forme particulière dans l'atmosphère sont collectés à l'aide d'échantillonneurs actifs qui aspirent l'air à travers un filtre (Hayward *et al.*, 2010). Ces échantillonneurs fournissent des données fiables et à haute résolution temporelle, mais leur limitation réside justement dans ce caractère ponctuel. Ils donnent une mesure de concentration à un moment précis, alors que les concentrations de polluants dans l'air varient considérablement au cours du temps et peuvent être influencés par les variations météorologiques (Mari *et al.*, 2008). De plus, ces méthodes nécessitent une alimentation électrique et du personnel hautement spécialisé, ce qui entraîne des coûts élevés et limite leur déploiement à large échelle, en particulier dans les zones difficiles d'accès (Beamer *et al.*, 2014).

En revanche, les échantillonneurs atmosphériques passifs collectent les polluants sur une période prolongée, ce qui permet d'obtenir des concentrations intégrées dans le temps. Ils ne nécessitent d'ailleurs pas d'alimentation électrique et sont relativement peu coûteux, ce qui les rend parfaitement adaptés à la surveillance environnementale sur de grandes échelles spatiales (Tuduri *et al.*, 2012; Sawvela *et al.*, 2015). Ils s'inscrivent également dans une perspective de démocratisation de la surveillance des contaminants atmosphériques. L'échantillonneur atmosphérique passif TE-200-PAS s'avère donc un candidat idéal pour la surveillance des teneurs atmosphériques en ET provenant de la fonderie Horne. Ces échantillonneurs collectent les polluants par diffusion spontanée au sein d'un filtre en mousse de polyuréthane (PUF) qui présente une capacité de rétention élevée et une faible sensibilité aux fluctuations soudaines des concentrations de polluants (Chaemfa *et al.*, 2009). Généralement ce type de filtre est plutôt utilisé pour collecter des composés organiques semi-volatils, mais des études

récentes ont montré que les PUF collectent également les particules et seraient donc un moyen efficace de suivre les ET dans l'air (Li *et al.*, 2018; Gaga *et al.*, 2019).

Cependant, il est important de prendre en compte la nature des filtres utilisés dans l'échantillonneur d'air afin d'évaluer adéquatement les concentrations atmosphériques d'ET. Les PUF n'ont pas une affinité égale pour tous les métaux (Li *et al.*, 2018). Par exemple, les métaux ayant tendance à se trouver sous forme de particules très fines comme le Cu et le Ni sont surreprésentés dans les PUF, contrairement au Co et au V qui présentent des taux d'absorption plus faibles. De plus, une étude de Norouzi *et al.* (2017) montre que le dépôt de particules est positivement corrélé avec la température, en concordance avec les résultats de Li *et al.* (2018). Ainsi, les températures durant le déploiement des échantillonneurs peuvent moduler partiellement la teneur en ET au sein des filtres.

1.4 Biosurveillance de la qualité de l'air

1.4.1 Généralité sur la biosurveillance environnementale

La biosurveillance, qui consiste à utiliser des organismes vivants dans l'étude de la qualité de l'environnement, est une approche complémentaire largement utilisée pour évaluer les concentrations d'éléments traces dans les aérosols et les dépôts atmosphériques (Keddy, 1991; Szczepaniak & Biziuk, 2003). L'utilisation d'une telle approche suppose que l'organisme biomoniteur accumule les éléments d'intérêt et reflète adéquatement les variations spatiales dans les conditions ambiantes. L'un des principaux avantages de l'approche de biosurveillance réside dans la présence continue et courante de l'organisme sur le terrain, y compris dans les zones reculées, ce qui permet une surveillance à long terme sans nécessiter la mise en place et l'entretien à grande échelle d'équipements sophistiqués et coûteux (Beeby, 2001). Ainsi, la biosurveillance facilite le suivi à long terme avec un grand nombre de sites d'échantillonnage. Elle permet également de constituer des bases de données sur les concentrations de contaminants dans l'environnement, qui sont très utiles pour les études portant sur les variations spatiales et temporelles.

1.4.2 Les lichens

Au Québec, les données de bioaccumulation d'ET au sein de biomoniteurs comme les lichens sont largement utilisées pour se renseigner sur la qualité de l'air en contexte environnemental (Carignan & Gariépy, 1995; Carignan *et al.*, 2002; Darnajoux *et al.*, 2015). Les lichens, des organismes symbiotiques, n'ont pas de racines ni de cuticule cireuse, et ils ne perdent pas de parties au cours de leur croissance. L'absorption d'eau, de minéraux, ainsi que des contaminants associés aux dépôts atmosphériques (humides et secs) est réalisée via l'ensemble de leur surface (Bargagli, 2016). L'intérêt des lichens réside notamment dans leur longévité relativement importante et leur rapport surface/volume élevé (Conti & Cecchetti, 2001). Leur capacité à accumuler des éléments chimiques en quantités dépassant largement leurs besoins physiologiques en fait des organismes extrêmement utiles pour la biosurveillance en milieu industriel (Nimis *et al.*, 2002). De plus, contrairement à certains autres organismes hyperaccumulateurs, la bioaccumulation au sein du lichen est non-spécifique, c'est-à-dire qu'elle implique une large gamme de métaux et permet donc leur quantification simultanée (Chiarenzelli *et al.*, 2001). Puis, comparativement par exemple aux mousses, les lichens captent plus efficacement les ET volatils (Hg, Pb) qui sont continuellement remis en circulation dans l'atmosphère (Evans & Hutchinson, 1996). Toutes ces caractéristiques en font l'un des outils les plus utilisés pour évaluer la qualité de l'air et dont on comprend le mieux les mécanismes de bioaccumulation (Nimis *et al.*, 2002). Essentiellement, les ET sont présents dans les lichens sous forme d'ions intracellulaires solubles et d'ions liés à des sites d'échange cationique. Cependant, lors de l'estimation de la bioaccumulation, il faut aussi considérer d'autres sites susceptibles de contenir des métaux, tels que l'adsorption de particules en surface du thalle. En effet, certaines substances exsudées par les lichens sont connues pour jouer le rôle de chélateurs de cations, ce qui favorise l'adsorption de certains ET (Hauck & Huneck, 2007).

Par le passé, plusieurs genres de lichens épiphytes (*Parmelia*, *Evernia*, *Usnea* & *Bryoria*) ont été utilisés à proximité de Rouyn-Noranda afin d'évaluer la dispersion de la contamination en Pb (Carignan & Gariépy, 1995; Carignan *et al.*, 2002). Plus récemment, les travaux de Widory *et al.* (2018) ont démontré le potentiel de l'espèce *Cladonia rangiferina* pour ce type d'étude et ont permis de réactualiser les connaissances sur l'étendue du panache de contamination provenant de la fonderie Horne. L'analyse des isotopes stables du Pb, Os et Sr a d'ailleurs révélé un certain chevauchement entre les panaches de contamination des fonderies de Rouyn-Noranda et de Sudbury (Ontario).

Cladonia rangiferina est une espèce de lichen terricole présentant un thalle fruticuleux qui se développe perpendiculairement au sol (McMullin & Rapai, 2020). Bien qu'elle accumule des concentrations d'ET moindres que les lichens foliacés (Bennet, 2008), elle est intéressante en tant que biomoniteur en raison, notamment, de son abondance et de sa large distribution. On la retrouve particulièrement sur des sites modérément exposés à la lumière présentant un sol sec et acide (Fabiszewski & Szczepanska, 2010). La limite dans leur utilisation comme biomoniteur réside principalement dans le fait qu'ils communiquent des informations moyennées sur l'ensemble de la durée de vie de l'organisme (Widory *et al.*, 2018). L'espèce présente une croissance annuelle moyenne de 5,1 millimètres, mais il existe d'importantes variations entre les régions étudiées s'expliquant par l'influence de divers paramètres environnementaux (McMullin & Rapai, 2020). Ainsi, la résolution temporelle de l'approche est relativement faible. Il importe également de mentionner qu'une récente étude expérimentale est venue montrer qu'il existe une compétition entre les cations bivalents (2^+) pour les sites de liaison sur les thalles de lichen (Paoli *et al.*, 2018). Cette compétition pourrait entraîner une sous-estimation des concentrations environnementales de Cd, Cu, Pb et Zn.

1.4.3 Les araignées-loups

Une multitude de travaux ont montré que les sols environnant les fonderies de métaux constituent un compartiment majeur où se retrouve la contamination atmosphérique en ET (Rebele *et al.*, 1993; Knight & Henderson, 2006; Ettler, 2016). Bien que cette contamination soit particulièrement concentrée dans la couche superficielle du sol, une migration vers les profondeurs peut se produire par lessivage (Dumat *et al.*, 2001; Fernandez *et al.*, 2007). Les études de biosurveillance menées dans le quartier Notre-Dame à Rouyn-Noranda ont montré que le sol est une importante voie d'exposition à la contamination aux ET (Bilodeau *et al.*, 2019).

Or, les résultats de plusieurs études indiquent que les araignées-loups (*Lycosidae*) peuvent être utiles comme biomoniteur étant donné qu'elles ont une forte capacité d'accumulation de métaux et que les concentrations mesurées dans leur corps sont considérées comme une représentation précise de la quantité de métaux présents dans le sol (Larsen *et al.*, 1994; Jung & Lee, 2012; Ponton *et al.*, 2018). Il semble qu'elles accumulent des concentrations supérieures de Cd et Cu comparativement à leurs homologues tisseuses, en raison de leurs déplacements fréquents

sur le sol lors de leurs activités de chasses (Larsen *et al.*, 1994). En effet, les araignées-loups sont des prédateurs vagabonds qui capturent leurs proies sans toile (Nyffeler & Benz, 1988). L'utilisation des araignées-loups comme biomoniteurs fournit également des renseignements sur l'intégration de la contamination polymétallique au sein de la chaîne alimentaire terrestre. En effet, l'importance des arthropodes tels que les araignées et les insectes dans la chaîne alimentaire terrestre est bien documentée (Hurd *et al.*, 1971; Polis & Strong, 1996; Nappi *et al.*, 2015). Les araignées-loups se nourrissent de divers insectes et subissent notamment la prédation des crapauds, de plusieurs espèces d'oiseaux ainsi que de certaines guêpes parasitoïdes. Les travaux récents de Ponton *et al.* (2018) ont démontré que les araignées-loups présentaient des concentrations relativement élevées de Cd sur plusieurs sites à l'ouest de la fonderie Horne. L'auteur recommande ainsi notamment d'étendre le suivi à davantage de sites autour de Rouyn-Noranda afin d'avoir une idée plus précise du devenir environnemental des dépôts atmosphériques dans les écosystèmes terrestres.

1.5 Objectifs de la recherche

Bien que les travaux du GSC aient mis en évidence le caractère ubiquiste de la contamination en ET associée aux dépôts atmosphériques de particules provenant de la fonderie Horne, ceux-ci ne se sont concentrés que sur une gamme relativement restreinte d'ET. Malgré l'ampleur des transformations en cours dans le marché du cuivre et les activités de la fonderie Horne, notamment la croissance de la filière du recyclage de déchets électroniques et de déchets dangereux, relativement peu d'efforts ont été déployés pour comprendre l'impact de ces changements sur l'environnement. Ainsi, il est pertinent d'investiguer afin de déterminer : quelle est l'empreinte spatiale des ET rejetée dans l'atmosphère par la fonderie Horne (Rouyn-Noranda) et se déposant au sein des écosystèmes forestiers environnants?

D'ailleurs, comme la fonderie Horne est la principale source de contamination atmosphérique dans la région de Rouyn-Noranda, que le relief y est relativement plat et que la direction des vents dominants y est bien documentée, il est possible d'exploiter la relation entre la distance de la fonderie et la teneur en contaminants le long d'un transect afin d'évaluer la dispersion et le dépôt des ET émis par la fonderie et d'estimer les concentrations du fond géochimique naturel dans cette région.

À la lumière des informations précédentes, les objectifs et les hypothèses du projet de recherche sont les suivants :

- 1 - Évaluer la contamination de plusieurs ET, y compris certains d'intérêt émergent (e.g. éléments de terres rares), dans différents compartiments des écosystèmes terrestres localisés le long d'un transect au sud-est de la fonderie Horne à Rouyn-Noranda.

Hypothèses :

- Les données recueillies dans l'air, les lichens et les araignées prélevés au sein des écosystèmes forestiers étudiés mettront en évidence que les émanations de la fonderie Horne ne se limitent pas aux ET déjà rapportés (e.g., Cd, Cu, Pb) dans cette zone, mais qu'elles incluent également plusieurs autres ET émergents potentiellement associés aux activités de recyclage.

- L'analyse spatiale de ces résultats révélera des enrichissements environnementaux importants à proximité de la fonderie Horne par rapport aux sites plus éloignés (≈ 50 km) pour l'ensemble d'ET mesurées. Cette tendance indiquera une dispersion et un dépôt des contaminants provenant de la fonderie Horne dans les écosystèmes environnants.

2 - Comparer les concentrations enrichies en ET trouvées dans les sites le plus contaminés avec le fond géochimique naturel de la région de Rouyn-Noranda, ainsi qu'avec celles documentées dans d'autres régions.

Hypothèses :

- Malgré les enrichissements en ET constatés autour de la fonderie Horne, les concentrations du fond géochimique de certains ET trouvées sur les sites les plus éloignés (≈ 50 km) seront similaires à celles déjà rapportées dans des zones exemptes d'activités industrielles.

- En ce qui concerne les sites les plus contaminés, les concentrations dans les biomoniteurs utilisés se situeront dans le même ordre de grandeur que les mesures effectuées autour d'autres fonderies.

3-Évaluer l'impact de la contamination en ET mesurée sur l'abondance d'une espèce indicatrice, en l'occurrence le lichen des caribous (*C. rangiferina*).

Hypothèse :

- Un impact significatif de la contamination en ET sera constaté sur l'abondance de lichen *C. rangiferina* estimée dans les sites localisés le long du transect sud-est à partir de la fonderie Horne.

4-Évaluer la présence d'une signature spécifique aux activités de recyclage de déchets électroniques dans le lichen *C. rangiferina*.

Hypothèse :

- Il est anticipé qu'une signature distincte liée aux déchets électroniques sera détectable dans le lichen *C. rangiferina*, ce qui indiquerait une contamination résultant spécifiquement des activités de recyclage.

CHAPITRE 2

TRACING ATMOSPHERIC DEPOSITION OF A WIDE RANGE OF TRACE ELEMENTS FROM THE HORNE SMELTER (ROUYN-NORANDA, QUÉBEC) USING COMPLEMENTARY MONITORING APPROACHES

Cet article scientifique, en préparation pour la revue *Environmental Research*, présente les résultats d'une étude portant sur la distribution spatiale des ET le long d'un transect d'environ 50 km à partir d'une fonderie de cuivre de la région de Rouyn-Noranda, en Abitibi-Témiscamingue.

Cette recherche vise à utiliser des approches de surveillance environnementale complémentaires afin d'exploiter la relation entre les concentrations d'une vaste gamme d'ET et la distance de la fonderie Horne et d'ainsi établir i) des gradients d'enrichissement, ii) les concentrations en ET du fond géochimique dans la région de Rouyn-Noranda, iii) caractériser la relation entre la bioaccumulation et l'abondance du lichen des caribous afin d'apporter une perspective sur l'impact des dépôts atmosphériques sur les écosystèmes terrestres et iv) déterminer une signature spécifique de la pollution liée aux activités de recyclage de déchets électroniques.

Cette étude a été conjointement conçue par Maikel Rosabal, Marc Amyot, Dominic E. Ponton et moi-même. Nous avons mis sur pied le plan de recherche, de la détermination des objectifs à l'élaboration des méthodes d'échantillonnage et d'analyses. J'ai personnellement effectué et dirigé les campagnes de terrain à Rouyn-Noranda, assuré la prise d'échantillonnage, ainsi que réalisé les analyses en laboratoire. J'ai également conduit l'ensemble des analyses statistiques, ainsi que la réalisation des tableaux et figures. J'ai finalement rédigé l'article avec la participation de l'ensemble des coauteurs, qui ont fait la révision des textes et l'enrichissement scientifique du propos.

2.1 Abstract

Atmospheric deposition in the terrestrial environment due to industrial activities has been extensively documented for historically problematic metals. However, there is limited knowledge regarding the deposition of metals of emerging concerns. To address this research gap, the present work aimed to investigate the environmental fate of a wide range of trace elements (TE) using complementary monitoring methods. The research focused on quantifying the presence of these contaminants in passive air samplers (PAS) equipped with polyurethane foam (PUF), as well as in two biomonitors (lichen *Cladonia rangiferina*; spider *Lycosidae*). Sampling was conducted along a southeast transect spanning 50 km from the smelting-impacted Rouyn-Noranda area. The monitoring approaches encompassed different components of the forest ecosystem, consistently indicating significant enrichment in various TE, including As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn. Additionally, we measured enrichment of other elements (e.g. Ba, V, Mo, rare earth elements) previously unreported in the area and not currently monitored for environmental concerns. Interestingly, Hg and Ag contamination appears to be closely correlated with lichen abundance. Furthermore, within the first 10-20 km from the Horne smelter, a clear enrichment of most TE was observed, while locations farther away exhibited metal levels similar to the geochemical background concentrations found in pristine regions unaffected by industrial activities (e.g., Nunavut and Northern Quebec). Importantly, rare earth elements did not show any anomalies across the sampled sites, suggesting that their presence in the surrounding environment is likely attributed to copper concentrate inputs from the smelter rather than e-waste recycling activities. These findings underscore the importance of integrating complementary monitoring tools across different environmental compartments to track historical and emerging contaminants in mining-impacted ecosystems. This integrated approach offers a robust strategy to assess atmospheric deposition and provides comprehensive information on the environmental impacts of industrial activities.

Keywords: Mining-impacted; Environmental monitoring; Lichen; Spider; Passive air sampler; E-waste; Atmospheric deposition; Geochemical background

2.2 Introduction

Environmental pollution is one of the major challenges facing modern societies (Ali & Khan, 2017). The natural levels of trace elements (TE) in a given area are generally described as geochemical background concentrations. However, certain industrial activities, such as mining and smelting operations, release a variety of TE impurities, which are deposited in the surrounding environments where they enrich the concentrations above baseline and disrupt natural biogeochemical cycles (Adriano, 2001; Rauch & Pacyna, 2009; Lanier-Christensen, 2015; Dinis *et al.*, 2021). Atmospheric deposition of TE from smelting activities impacts terrestrial ecosystems and poses risk to public and ecosystemic health (Luo *et al.*, 2015; Ali *et al.*, 2019). Therefore, environmental monitoring and adequate control of their atmospheric emissions is essential to balance the associated impacts (Francová *et al.*, 2017). However, because smelter emissions are notoriously subject to « batch processes », relevant monitoring approaches must provide time-integrated information from various biomonitors to avoid being merely an instantaneous snapshot.

Environmental studies which combine the use of passive air samplers with biomonitors are able to generate time-integrated data on air pollution and atmospheric deposition. Passive air samplers, such as TE-200-PAS, collect pollutants over a short period of time, typically spanning a few months, by spontaneous adsorption within a polyurethane foam (PUF) filter that has a high retention capacity and low sensitivity to sudden fluctuations in pollutant concentrations (Chaemfa *et al.*, 2009). They do not require energy input, and are therefore relatively inexpensive, making them ideally suited for environmental monitoring on large spatial scales and in remote sites (Tuduri *et al.*, 2012; Sawvela *et al.*, 2015; Herkert *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018; Gaga *et al.*, 2019). In addition, biomonitoring organisms are useful to measure levels of bioavailable trace elements, i.e., that which is likely to be absorbed by tissues (Beeby, 2001). They are valuable tools for spatial assessment of atmospheric deposition (Loppi *et al.*, 1997; Markert *et al.*, 2003; Harmens *et al.*, 2010; Agnan *et al.*, 2014). Lichens in particular are well-known biomonitors because of their capacity to absorb airborne pollutants (Conti & Cecchetti, 2001; Aubert *et al.*, 2006; Barglagli, 2016; Gupta *et al.*, 2020; Cecconi *et al.*, 2020). Due to their poikilohydric nature, they absorb water, minerals, and contaminants associated with atmospheric deposition (wet and dry) via their entire surface (Tyler, 1990). They accumulate TE in excess of their physiological requirements, making them of prime interest for biomonitoring polluted industrial environments (Nimis *et al.*, 2002).

Soils surrounding smelters are one of the major compartments where atmospheric contamination of TE is deposited (Rebele *et al.*, 1993; Knight & Henderson, 2006; Ettler, 2016). According to some studies, wolf spiders (*Lycosidae*) may be used as biomonitors as an accurate representation of soil TE contamination (Larsen *et al.*, 1994; Jung & Lee, 2012; Ponton *et al.*, 2018). The importance of arthropods such as spiders and insects in the terrestrial food chain is well documented (Hurd *et al.*, 1971; Polis & Strong, 1996; Nappi *et al.*, 2015). Thus, the extent of their bioaccumulation informs us about the integration of polymetallic contamination within the terrestrial food chain. These approaches can provide a better understanding of the contamination emanating from the Horne smelter and its accumulation in the terrestrial ecosystems.

The Horne Copper Smelter has been in operation since 1927 and has been recycling electronic and hazardous waste for over 35 years. Previous research has shown that its exploitation has resulted in the release of significant quantities of Cd, Cu, Pb, Zn and As into the environment (Kettles, 2005; Telmer *et al.*, 2006; Knight & Henderson, 2006; Bonham-Carter *et al.*, 2006; Kliza *et al.*, 2006). Accumulation and effects of these non-essential and toxic elements were extensively studied in past decades (Wolfe *et al.*, 1998; Burger & Gochfeld, 2009; Aschner & Costa, 2017; Vizuite *et al.*, 2018). With the recent and anticipated increase in recycling activities at the smelter (Aviso Conseil, 2019), there is a knowledge gap regarding the emission of contaminants of emerging concern in the area. The effects of these contaminants, such as rare earth elements (REE), have only recently attracted the attention of the scientific community because of their increasing concentrations in aquatic and terrestrial ecosystems (Kulaksiz & Bau, 2013; Khan *et al.*, 2017; Adeel *et al.*, 2019; Brown *et al.*, 2019; Picone *et al.*, 2022).

With this in mind, we aimed to assess the environmental contamination of a wide range of TE, including REE, in terrestrial ecosystems near the Horne smelter using complementary monitoring approaches. By making comparisons with TE concentrations documented in other regions, we also provided some context to the TE levels found in the most contaminated sites as well as the estimated geochemical background for the Rouyn-Noranda region. It was hypothesized that TE emissions from the Horne Smelter also release several other emerging TE potentially associated with recycling activities. These findings will help to better target the tools needed to detect contaminants of historic and emerging concern in the Rouyn-Noranda area in incoming research efforts.

2.3 Materials and methods

2.3.1 Study area

The study area is adjacent to the Horne smelter located in the town of Rouyn-Noranda (Abitibi-Témiscamingue region, Quebec, Canada) (**Fig. 2.1**). Over more than 90 years, the mining activities of the Horne smelter have released into the environment considerable amounts of various elements such as Cd, Cu, Pb, Zn, and As, chronically affecting the terrestrial ecosystems nearby (Hou *et al.*, 2006; Knight & Henderson, 2005, Kliza *et al.*, 2005; MDDELCC, 2018). In addition to these contaminants, other trace elements have not been reported consistently in the area such as Ba, Cr, Li, Mo, Sb, Se, rare earth elements, and the platinum-group metals (PGM). These contaminants are expected to be released as a result of the increasing recycling activities of precious metal-rich materials (e.g., electronic circuit boards, computer parts, hazardous industrial waste, complex concentrates) in the Horne smelter (Khaliq *et al.*, 2014; Kumar *et al.*, 2017). Previous studies reported that locations downwind the prevailing wind (Bonham-Carter *et al.*, 2006), and within the first 50 km is where the most contaminated sites were found (Knight & Henderson, 2006; Telmer *et al.*, 2006; Ettler, 2016). Based on these results, selected sampling sites ($n = 24$) for our environmental monitoring are disposed along a 52 km transect starting from the Horne smelter and oriented towards the southeast (**Fig. 2.1; Table SI-1**). The transect selected for this study provides suitable sampling sites at a minimum distance of 700 metres from various potential sources of trace elements (TE), including roads, tailings ponds and mines. Notably, previous research by Kessler-Nadeau (2021) identified this transect as the most contaminated in terms of atmospheric deposition of Pb, Cu, Cd and As.

2.3.2 Sampling sites

An environmental monitoring approach based on multiple indicators was used in the present study to quantitatively assess the deposition of a variety of TE in the Horne smelter's surrounding forest environment. To mitigate inter-site variability resulting from forest diversity near the smelter, , sampling was limited to jack pine stands, a relatively open environment found on coarse-grained soil or rock outcrops, where jack pine (*Pinus banksiana*), black spruce (*Picea mariana*), lowbush blueberry (*Vaccinium augustifolium*), sheep laurel (*Kalmia augustifolia*) (Kenkel, 1986) are commonly found and also meets the optimal ecological conditions for finding reindeer lichen (*Cladonia rangiferina*) (Fabiszewski & Szczepanska, 2010) as well as wolf spider (*Lycosidae*)

(Koponen, 1987). The different sites have a low and comparable density of trees. Furthermore, the landscape topography of the specific sites is suitable for our purposes as they share similar altitude (ranging from 282 to 366 m) and exposure to atmospheric flow containing TE emitted by the smelter (Aznar *et al.*, 2008).

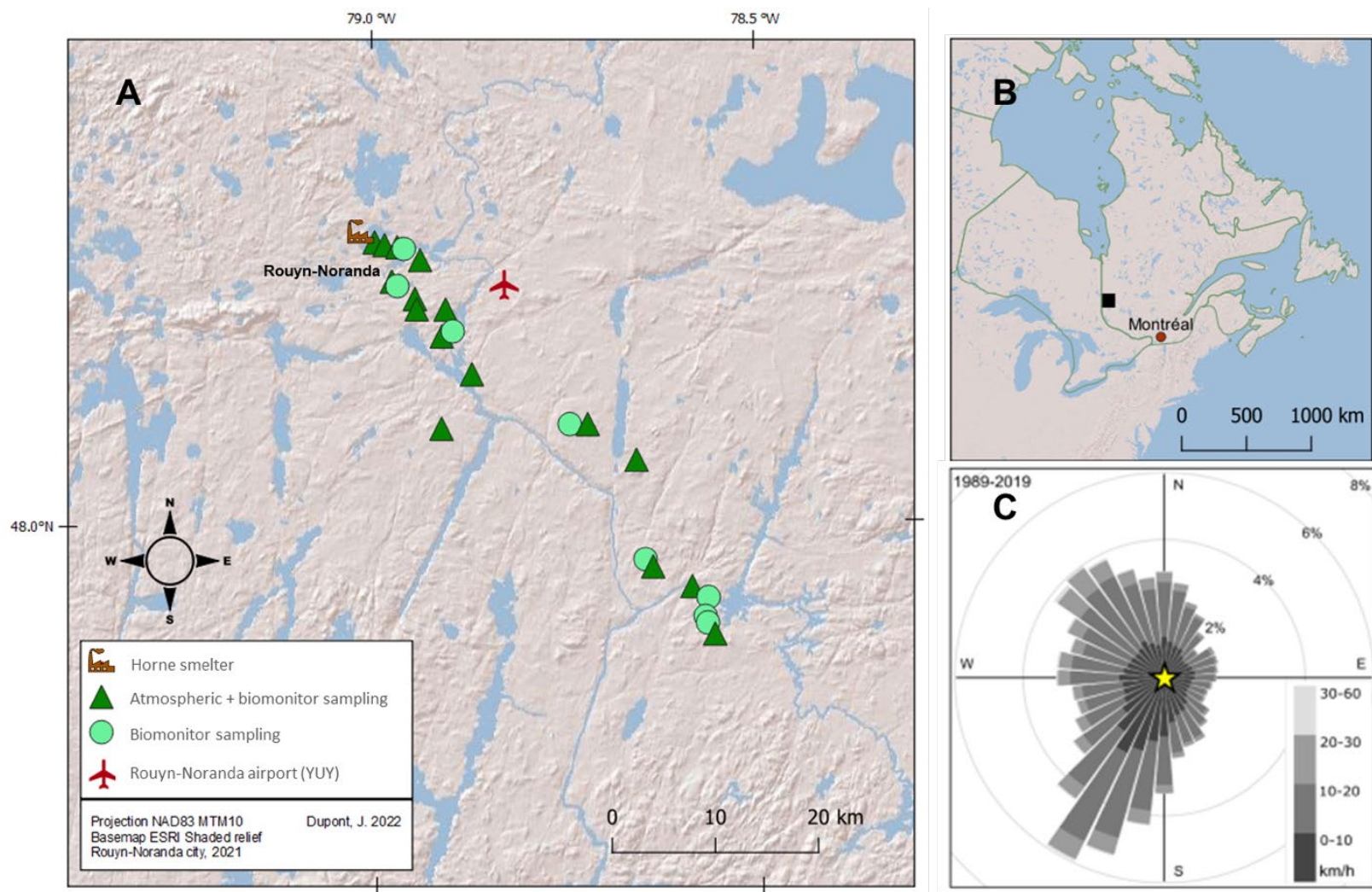


Figure 2.1 : **A** - Location of sampling sites sampled ($n = 24$) along the south-east transect (≈ 50 km). Sites where passive atmospheric samplers (PAS) and biomonitors (*Cladonia rangiferina*, *Lycosidae*) were exposed or collected are indicated; **B** - Location of Rouyn-Noranda city in the province of Québec, Canada; **C** - Wind rose estimates from 1989-2019 provided by the Meteorological Service of Canada, climate ID 7086716 et 7086720 (ECCC, 2019). For more details, see Table. SI-1.

2.3.3 Passive air sampler

Passive air samplers (TE-200-PAS, Tisch environmental) equipped with polyurethane foam (PUF) collection substrate (TE-1014, Tisch environmental) were used to assess the atmospheric trace element relative concentrations. To minimize background TE concentration, PUF filters were pre-cleaned prior to deployment using the method optimized by Gaga *et al.* (2019). PUF filters were rinsed three times with milli-Q water before being ultrasonicated in 1% HNO₃ (v/v) for 90 minutes, followed by a thorough rinse with milli-Q water to remove any residual acid. The pre-cleaning approach significantly reduced the background TE concentrations in the PUFs (**Table SI-2**), achieving an 18-92% reduction in terms of TE concentrations, allowing several elements (i.e. As, Ni, V, Se, Ag, Cd, Sb) to fall below the method detection limit. The acid-washed PUF filters were carefully placed in the TE-200-PAS using gloves. The TE-200-PAS were then fixed to trees approximately 4 m above the ground for 3 months (June to September 2021). The PUF filters were recovered after their 3-month deployment, placed in plastic bags, and stored at room temperature under dark condition for preservation prior to TE measurements.

2.3.4 Biomonitor sampling

To assess TE contamination in terrestrial ecosystems, two different biomonitors were used: the lichen *Cladonia rangiferina* and spiders from the *Lycosidae* family. Lichens have been shown to be extremely sensitive to air pollution and have been widely used to assess the impact of TE contamination from anthropogenic and natural sources in the atmosphere (Loppi *et al.*, 2000; Rusu *et al.*, 2006; Hissler *et al.*, 2008; Widory *et al.*, 2018). Lichens were identified as *C. rangiferina* based on the substrate, the growth form and the color using a field identification guide (Brodo *et al.*, 2001). For each of the 23 sampling sites, four to five replicates were collected using gloves and acid-washed scissors. To standardize samples and minimize soil contamination, only the last inch (2.54 cm) of the lichen's lobe tips were collected (Widory *et al.*, 2018). Samples were then preserved in liquid nitrogen before being rinsed with an EDTA solution (3 mmol L⁻¹) to remove adsorbed TE from their surface. Each sample was placed in 15 ml metal-free tubes for TE measurement. In parallel, we estimated the abundance of *C. rangiferina* using the ground cover (%) of this species within multiple (n = 3 per site) 1 m² quadrats (Gagnon *et al.*, 2021).

In addition to lichens, ground-dwelling spiders were used as biomonitors in agreement with several studies showing that they are strong accumulators of TE (Larsen *et al.*, 1994; Jung & Lee, 2012; Ponton *et al.*, 2018). Spiders were identified as *Lycosidae* based on characteristic arrangement of their eyes and ground-dwelling behavior (Ubick *et al.*, 2005). They were gently hand-collected from the field populations at each 23 sampling sites providing 3 to 5 replicates. Most *Lycosidae* sampled were adult female with an egg sac. To reduce differences in TE content due to size, only individual spiders weighing under 10 mg dw were analyzed. Samples were conserved in liquid nitrogen before being rinsed with an EDTA solution (3 mmol L⁻¹) to remove adsorbed TE of their surface before being placed in 15 ml metal-free tubes for TE measurement.

2.3.5 Trace Element measurements

All lab wares (i.e., tubes, microtubes, spatulas) were soaked in 15% (volume/volume, v/v) nitric acid and rinsed with milli-Q water several times to minimize contamination. Each PUF filter was divided into triplicates of ~100 mg for determination of total TE concentrations. Microwave digestion was performed in a mixture of nitric acid (7.5 mL; 67-69% HNO₃, Optima grade, Fisher Scientific) and hydrogen peroxide (2.5 mL; 30% H₂O₂, Certified ACS, Fisher Scientific) for 20 min at 200 °C in sealed polytetrafluoroethylene (PTFE) vessels (Multiwave 5000, Anton Paar) (Gaga *et al.*, 2019). Ultrapure milli-Q water was then added to reach a total volume of 100 mL before measurements.

Lycosidae samples were freeze-dried for 24h and homogenized before digestion in nitric acid (500 µL, 67-69% HNO₃, Optima grade, Fisher Scientific). They were heated at 65 °C in the autoclave for 24h. Once samples cooled, hydrogen peroxide (250 µL; 30-32% H₂O₂) was added to oxidize organic matters (Rosabal *et al.*, 2012). Ultrapure milli-Q water was then added to reach a total volume of 100 mL before TE measurement. As of *C. rangiferina* samples, they were freeze-dried for 24h and homogenized (reduced to fine dust). Analysis of total mercury (THg) were performed on freeze-dried lichen samples using a direct mercury analyzer (DMA-80, Milestone Corp.) following EPA method 7473 (EPA, 2007). Digestion of lichen samples for determination of total TE concentrations was performed in a solution of hydrochloric acid (1 mL; 32-35% HCl, Optima grade, Fisher Scientific), nitric acid (3 mL; 67-69% HNO₃, Optima grade, Fisher Scientific) and hydrogen peroxide (500 µL, 30-32% H₂O₂, Optima grade, Fisher Scientific). To complete the

digestion, samples were heated to 200 °C for 20 minutes in closed pressurized vessels in the microwave oven (Multiwave 5000, Anton Paar) (Charette *et al.*, 2020). Ultrapure milli-Q water was then added to reach a total volume of 100 mL. All TE measurements were performed using an inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-QQQ, 8900 Triple Quadrupole, Agilent). Method detection limit for each studied TE is shown in **Table SI-3**.

To confirm the accuracy of determined concentrations and to assess the degree of TE extraction of our different digestion protocols, various certified reference materials were also analyzed. Reference materials NIST1573a (tomato leaves, *National Research Council of Canada*) and BCR-670 (duck weed, *National Research Council of Canada*) were used to assure quality measurement in lichens for conventional TE and rare earth elements, respectively. For Hg measurements, blanks were analyzed every 10 samples (Hg contamination was not observed), and certified reference material, TORT-3 (lobster hepatopancreas, *National Research Council of Canada*) and DORM-2 (fish protein, *National Research Council of Canada*) were used for quality control. Average Hg recoveries were $97.8 \pm 0.3 \%$ ($n = 3$) for DORM-4 and $97.8 \pm 2.4 \%$ ($n = 9$) for TORT-3. For spiders, the digestion was evaluated using DOLT-5 (dogfish liver, *National Research Council of Canada*) for conventional TE and BCR-668 (mussel tissue, *National Research Council of Canada*) for rare earth elements. The recovery percentages (**Table SI-3**) for most TE under study varied from 70% to 120%, with the notable exception of La in BCR-668 which does not meet our quality control requirements; La data were therefore removed from this data set (spiders). The detection limit for each TE measured is shown in **Table SI-3**.

2.3.6 Statistics and data handling

QGIS 3.10.8 software was used for mapping the sampling sites. All numerical data are presented in dry weight and as arithmetic mean (\pm standard deviation, SD). Statistical tests were performed using *SigmaPlot* (10.0) and *R* (3.6.1). Normality was confirmed using Q-Q plots and Shapiro-Wilk test. Outliers were identified using Grubb's test and removed from dataset (<1% of samples). Regression analyses were performed to explore the relationship between TE concentrations and distance from a point source of contamination, such as the 3-parameters (y_0 , a , b) exponential decay relationship (*Eq. 1*).

The Pearson correlation coefficient (R^2), regression line and equation were reported where the model was significant ($p < 0.05$). The y_0 parameter of *Eq. 1* was used to estimate TE baseline concentration. Spatial gradients ($[M]_{\text{maximum}} / [M]_{\text{minimum}}$) were calculated from mean TE concentration in each sampling sites across the studied transect. The sum of REE (ΣREE) included Y as it was strongly correlated to the other REE (**Table SI-4**; $R^2 = 0.85 - 0.99$). REE concentrations in lichen were normalized by the Post-Archean Australian Shale (PAAS) to assess possible anomalies in their relative proportion, which were calculated using *Eq. 2* (example from Ce) (Pourmand *et al.*, 2012; Dang *et al.*, 2023). Non-linear models were used to describe the relationship between *C. rangiferina* ground cover (%) and distance from the smelter.

(Equation 1)
$$y = y_0 + a \cdot e^{-bx}$$

(Equation 2)
$$Ce_{\text{anomaly}} = \frac{2 \cdot Ce_{PAAS}}{La_{PAAS} + Pr_{PAAS}}$$

2.4 Results

2.4.1 Atmospheric trace element contamination

The TE concentrations in deployed PUF-PAS showed significant exponential decay relationship with the distance from the Horne smelter ($p < 0.05$) for a variety of TE studied including As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, V, Zn and even some rare earth elements (Y, Pr and Nd) with the exception of Co that was linearly correlated ($p = 0.003$) (**Fig. 2.2; Fig. SI-1**).

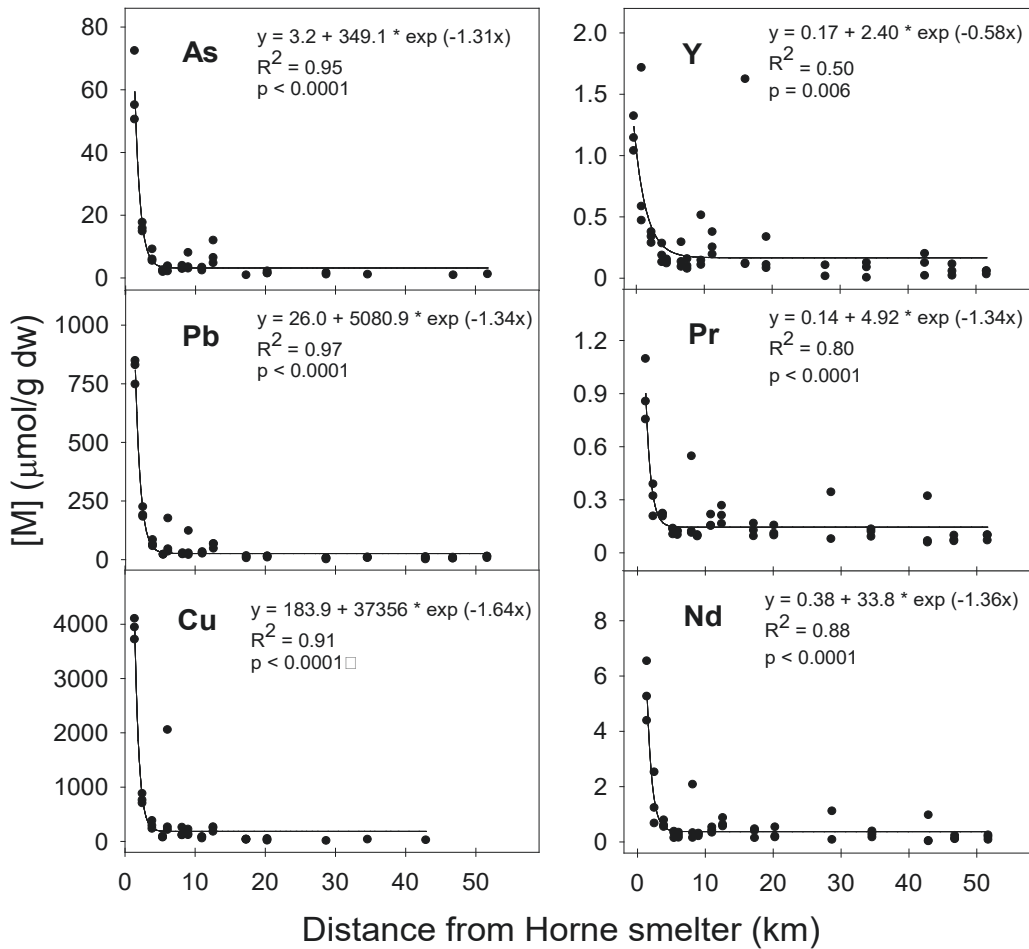


Figure 2.2 : Relationship between concentration ($\mu\text{mol/g dw}$) of As ($n = 36$), Pb ($n = 48$), Cu ($n = 36$), Y ($n = 47$), Pr ($n = 47$) and Nd ($n = 47$) measured in PUF-PAS and the distance of deployed PAS from Horne smelter. Equation, coefficient of determination (R^2) and p-value (p) are given.

The exponential decay relationships observed between TE concentration in filters and the distance from the smelter showed a high level of association (based on R^2 values), varying from 0.50 (Zn, Y) to 0.97 (Pb, Se) (**Fig. 2.2; SI-1**). The PUF-PAS deployed in the first 5 km showed higher concentrations compared to sites farther away (10 – 50 km). Important spatial gradients ($[M]_{\text{maximum}} / [M]_{\text{minimum}}$) were observed along the 50 km transect sampled, where this parameter ranged from 1.7 (Co), 4.5 (Zn), 83.3 (As) to 375.1 (Cu) (**Table SI-5**).

2.4.2 Trace elements in biomonitors

Similar to the passive air sampler results, highly significant exponential decay relationships were observed between TE concentration in the biomonitor samples and the distance from the Horne smelter. However, the decay was much less steep compared to PUF-PAS (**Fig. 2.3-2.4**). For lichens, this relationship was significant for a wide range of TE (As, Ag, Ba, Pb, Se, Sb, Cu, Ti, Co, Cd, Hg, Ni, Zn, Fe, Mo, V, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) (**Fig. 2.3-2.4; SI-2-3-4**), while for spider samples significant exponential relationships were observed only for As, Se, Ag and Pb (**Fig. 2.3**). In the case of Cu and Cd in spiders, a linear relationship with distance from Horne smelter was reported. Nevertheless, the spider samples showed TE concentrations that are in general considerably greater than the concentrations measured in lichens (more than 50 times higher for Cd). According to lichen's measurements, TE enrichment extended up to 20 km from the smelter before bioaccumulated concentration reaches baseline levels estimated from the exponential decay relationship (**Fig. 2.3-2.4; SI-2-3-4**). Important spatial gradients are reported for elements previously studied in the area (e.g. As, Cd, Cu, Zn, Pb) and for other ones (e.g. Co, Mo, V, Ag, REE) which have not been reported yet in the mining-impacted area of Rouyn-Noranda (**Table SI-8**). Using values from equation described in section 2.3, baseline concentration ($\mu\text{mol g}^{-1}$) represented as y_0 varied from 0.25-14.17 (for REE) to 1470 (Hg), 2255 (Al), 5990 (Fe) in lichen samples. On the other hand, although the release of PGM was initially suspected, their concentrations in biomonitors are all below the detection limits, even at short distances from the smelter.

Despite clear REE enrichment in lichens, where Nd showed the highest spatial gradient among REE (19.3), their relative proportions (%) reflect their relative natural abundance in bedrock (**Fig. SI-5**). The average REE concentration in lichens displays a log-linear pattern decreasing with

atomic numbers, following the Oddo-Harkins rule, and is consistent regardless of REE concentration (**Fig. SI-6A**). The PAAS-normalized REE concentration in lichens shows that heavy REE (Tb, Dy, Ho, Er, Yb) are slightly enriched compared to light REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm) (**Fig. SI-6B**). The REE patterns in lichen samples also exhibits a slight positive Gd enrichment that is consistent regardless of REE concentration.

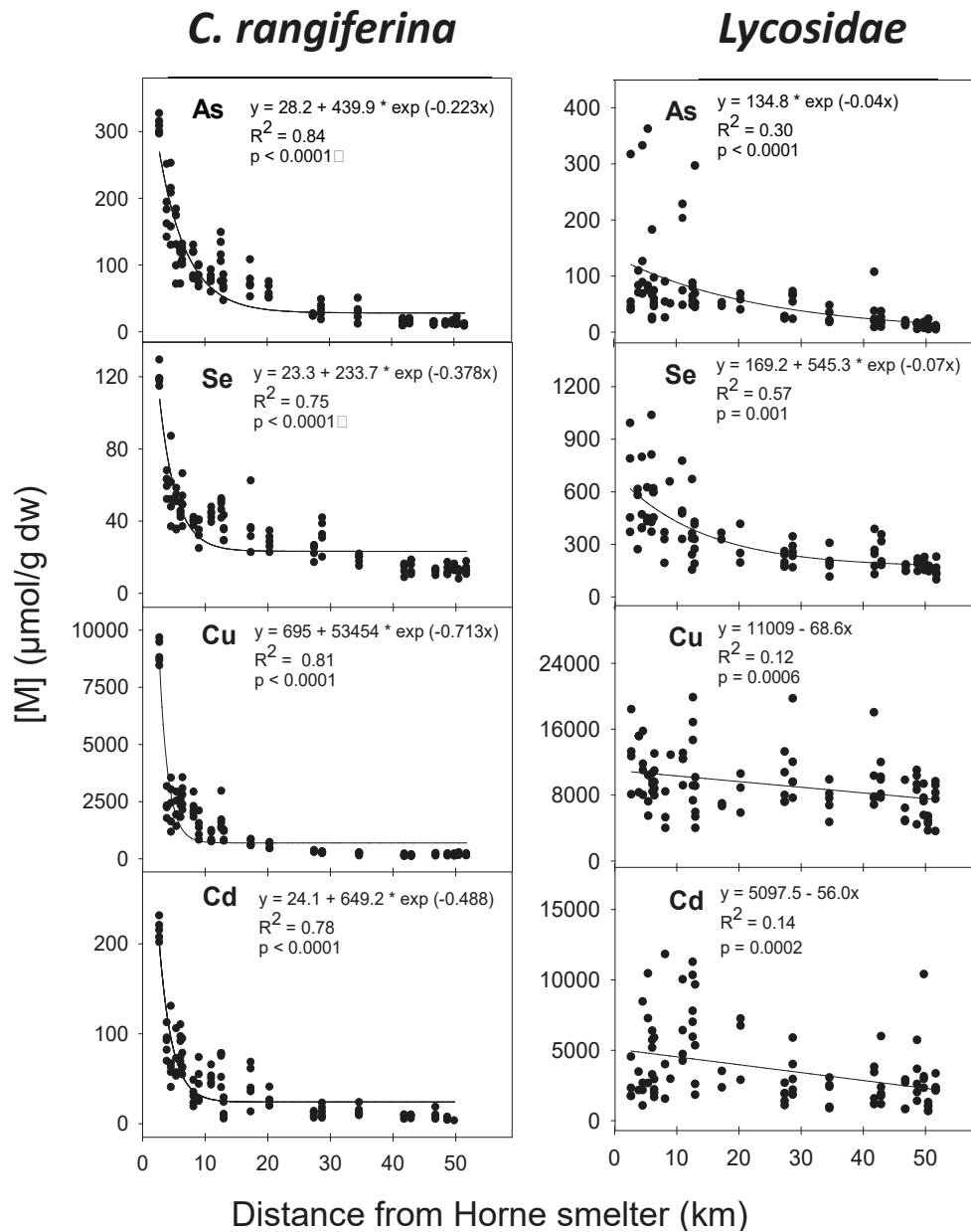


Figure 2.3 : Relationship between concentration (µmol/g dw) of As (n = 114), Se (n = 114), Cu (n = 114) and Cd (n = 98) in biomonitor samples and the distance from Horne smelter. Measurements for lichens are in the left panels and for spiders in the right panels. Equation's coefficient of determination (R^2) and p-value (p) are given.

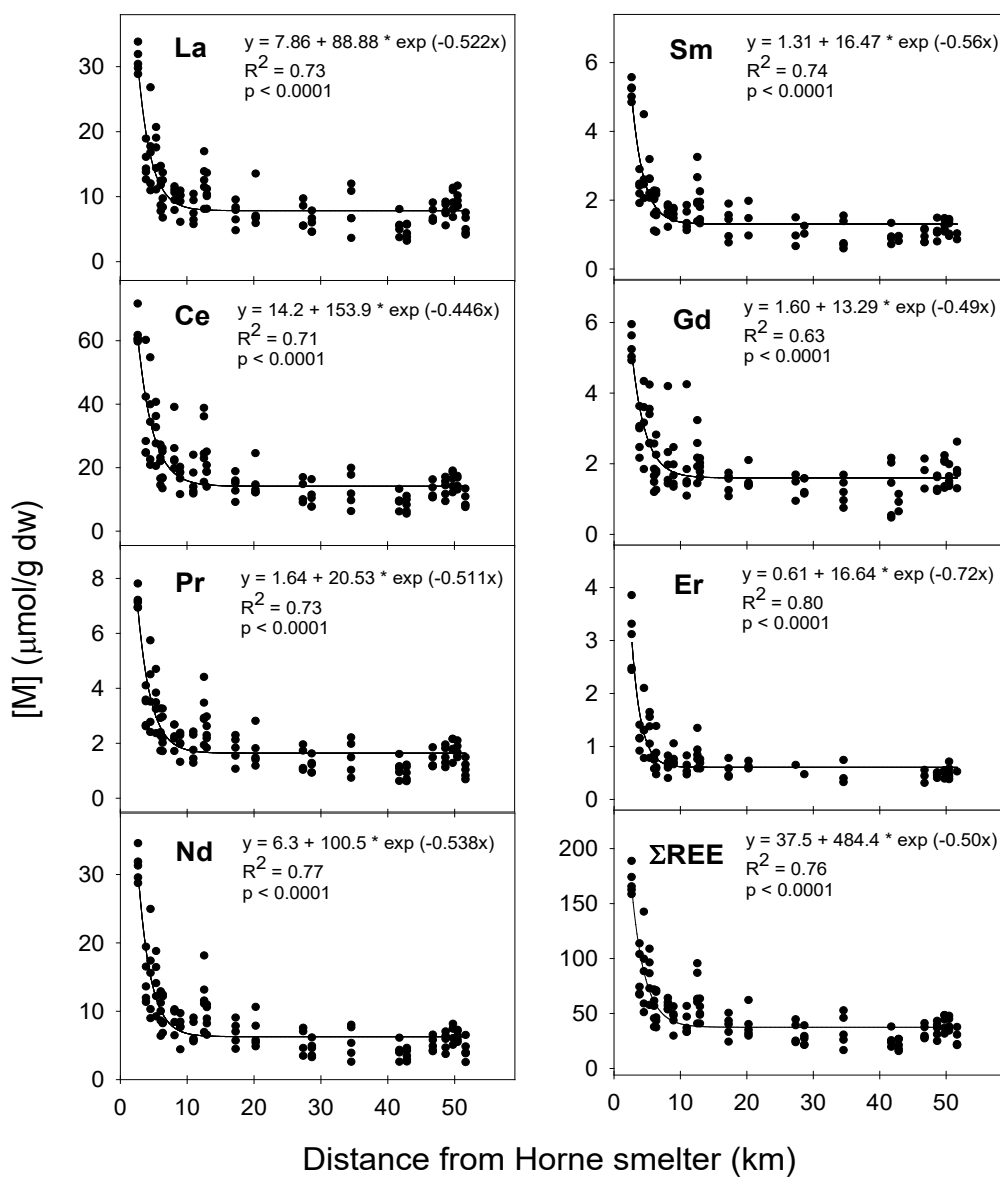


Figure 2.5 : Relationship between concentration (μmol/g dw) of La (n = 114), Ce (n = 114), Pr (n = 114), Nd (n = 114), Sm (n = 99), Gd (n = 106), Er (n = 77) and ΣREE (n = 114) in lichens samples and the distance from Horne smelter. Equation's coefficient of determination (R^2) and p-value (p) are given.

2.4.3 Effect on lichen abundance

We recorded the presence of *C. rangiferina* at a minimum distance of 2.7 km from the smelter. The site closest to the smelter was also surveyed but *C. rangiferina* was absent. Expressing the impact of reported TE contamination on *C. rangiferina* abundance, we observed that ground cover increased with the distance from the Horne smelter. In the first 5 km from the smelter, *C. rangiferina* presence was sparse, with ground cover < 1%. The abundance of lichens is considerably greater beyond ≈10 - 15 km from the smelter, although there was important variability in lichen ground cover within sites (**Fig. 2.5A**). The bioaccumulated TE that most correlated with lichen abundance in the field was Hg (**Fig. 2.5B**).

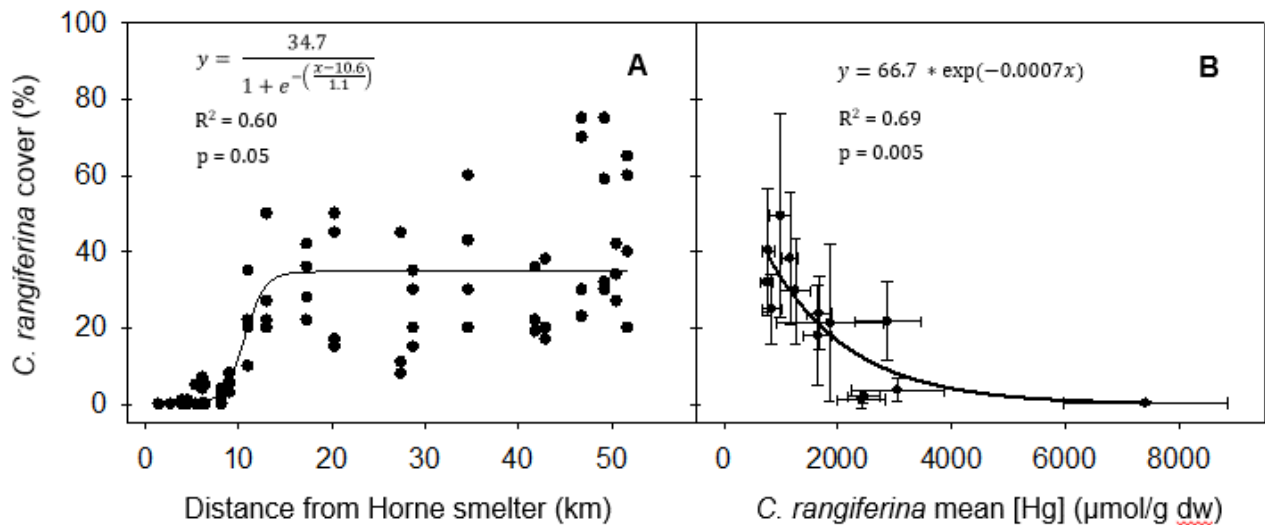


Figure 2.6 : Relationship between *C. rangiferina* ground cover (%; n = 4 per site) in 22 sampling sites and **A.** The distance from Horne Smelter. **B.** Mean concentration of Hg in *C. rangiferina*. Equation's coefficient of determination (R^2) and p-value (p) are given.

2.5 Discussion

2.5.1 Airborne trace elements contamination

Air serves as both an environmental compartment and a crucial pathway for the dispersion of contaminants into the natural environment. The areas surrounding smelting operation are often associated with airborne particles bearing higher concentrations of TE such as As, Cd, Cu and Pb compared to the natural background values found in remote sites (Félix *et al.*, 2015; Csavina *et al.*, 2012). Smelter-derived particulate emissions from a point source have been shown to induce halo-like contamination patterns (Ettler, 2016; Fry *et al.*, 2020; Stafilov *et al.*, 2010) resulting from differential settling due to particle size (Csavina *et al.*, 2011; Csavina *et al.*, 2014). The PUF-PAS measurements in this study showed typical point source patterns, with clear exponential decay relationships with distance from the smelter. The results showed considerable TE enrichment within the first 5 km of the smelter for most of the TE studied, shedding light on the source and pathway of these contaminant. The most enriched TE near the Horne smelter were Cu, Pb, and As, respectively, which is comparable with reported stack emissions and field observations in the vicinity of other copper smelters (Svoboda *et al.*, 2000; Fernández-Camacho *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2022). In addition to Cu, Pb and As, this study also identified significant spatial gradients for previously unreported TE, such as Ba, Mo, Y, Nd and Pr. The detection of rare earth elements (i.e. Y, Nd, and Pr) in ambient air using PUF-PAS is substantiated by previous studies in which the dispersion of REE near smelting facilities was primarily mediated by the atmospheric deposition of fine REE-laden particles (Wang *et al.*, 2014; Wang & Liang, 2015; Brewer *et al.*, 2022). The presence of these newly detected elements in the air might be indicative of the complex composition of the Horne smelter's raw materials, and in particular of the growing importance of e-wastes and hazardous materials recycling (Stewart & Lemieux, 2003; Bi *et al.*, 2010; Song & Li, 2014). Given the expected increase in such activities in the coming years, it is imperative to expand environmental monitoring efforts to encompass a broader range of TE.

Based on the data collected from our passive samplers, sites located further along the studied transect (more than 5 km) exhibited relatively stable and low concentrations of TE-rich airborne particles. This finding contrasts with previous studies that detected TE-enriched smelter dust deposition up to 100 km away (Knight & Henderson, 2006; Telmer *et al.*, 2006). The implementation of emission reduction measures in recent decades and the mitigating effects of

vegetation on air pollutant concentrations may partially account for the limited detection of atmospheric TE enrichment using PUF-PAS measurements (Aerts *et al.*, 2018; Crouse *et al.*, 2019; Diener & Mudu, 2021; Wolf *et al.*, 2020). However, it is important to interpret the magnitude of enrichment measured by the PUF-PAS with caution, as different TE and particle sizes can exhibit variations in their affinity for the passive samplers (Li *et al.*, 2018; Gaga *et al.*, 2019). Metals that tend to be present in very fine particles (Cu, Ni) have shown higher absorption rates in the PUF compared to those bound to the coarse fraction. In addition, it has been shown that a significant portion of atmospheric TE content exists in the "unfilterable" phase, comprising gaseous species and solutes present in filter-penetrated droplets (Zhang *et al.*, 2022). Consequently, relying solely on particle collectors may lead to underestimation of TE levels (Zhang *et al.*, 2022). Nevertheless, considering that smelter emissions are notoriously subject to batch processes (MDDELCC, 2018), the PUF-PAS device captured a three-month snapshot of TE contamination in airborne particles. Passive samplers have been developed as cost-effective alternatives to traditional air sampling techniques, and our findings demonstrate their potential to fulfill the extensive sampling requirements associated with smelters, especially in remote or logistically constrained environments.

2.5.2 Trace elements contamination of terrestrial biota

In addition to the PUF-PAS measurements, regression analyses of TE concentrations in both biomonitoring organisms yielded contamination patterns typical of point source emissions (Ettler, 2016; Fry *et al.*, 2020; Stafilov *et al.*, 2010). While numerous studies have reported analogous patterns using terrestrial biomonitors like lichens (Grodzinska *et al.*, 1999; Bari *et al.*, 2001; Cloqueta *et al.*, 2006; Pasquet *et al.*, 2016; Fry *et al.*, 2020), none have included such a broad range of TE, including contaminants of emerging concern, as comprehensively as this study. The higher enrichment of TE, such as Pb, Cd, Ni, Sb, Zn, and Cu, reported in the biomonitoring data aligns with previous reports of particulate contamination and likely reflects the major TE emitted from the Horne smelter (Kliza *et al.*, 2005; Zdanowicz *et al.*, 2005). Consistent with the atmospheric particles analyzed from the PAS, various elements (e.g. Mo, REE) were newly reported in this region, showing relatively slight TE gradients, but with highly significant spatial differences between nearby and more distant sites ($p < 0.0001$). These results reveal gaps in the monitoring of smelter-derived inorganic pollution in the Rouyn-Noranda region, particularly emerging

contaminants such as REE, which are currently unregulated (Gwenzi *et al.*, 2018). Since several TE measured in lichens are considered strategic metals (e.g., Cu, Ni, Co, REE, etc.) because of their increasing use in electronics, a link between their emission and the recycling of e-waste and hazardous materials at the smelter is suspected (Stewart & Lemieux, 2003; Song & Li, 2014). Likewise, Sb, also found in lichens, has been shown to be directly related to emissions from e-waste recycling facilities (Bi *et al.*, 2010). In turn, the presence of V suggests that some particles may be emitted from the smelter-adjacent sulfuric plant, where V_2O_5 is used as a catalyst to oxidize SO_2 to SO_3 (Samuel *et al.*, 1989; Zdanowicz *et al.*, 2005).

The use of lichen as biomonitors proved to be highly effective in detecting TE contamination at much greater distance from the smelter, far exceeding the 5 km range observed using the PUF-PAS. In fact, the TE enrichment extended to approximately 20 km from the smelter. This notable difference can be attributed to several factors. Firstly, it should be noted that lichens captured contaminants over a longer period of time, estimated at 5 years based on the average growth rate of *C. rangiferina* thallus. Secondly, lichens and PUF-PAS have different affinities towards the particle size classes commonly found in the atmosphere. Lichens are able to trap coarse particles within their medulla (Richardson, 1995), while PUF-PAS captures fine atmospheric particles. Lichens also have the distinct ability to accumulate air pollutants by wet and dry deposition (Nash, 1996), whereas air samples only collect dry ones. This is of special significance since there are differences between TE in terms of solubility and in their primary particle size (Duce *et al.*, 1991; Chester *et al.*, 1993). Regarding the magnitude of TE accumulation in the Horne smelter's vicinity, biomonitoring studies near other smelter complexes provide valuable insights. For instance, a study by Grodzinska *et al.* (1999) used the lichen *Cladonia stellaris* to conduct a biomonitoring study near the Ni-Cu smelter complex in Monchegorsk, one of Russia's most polluted cities. Comparing their results with ours, lichens sampled at the site closest to the Horne smelter exhibited similar TE concentrations for Fe, Al, Cu, Cd, Cr, Pb and Zn, but were an order of magnitude lower for Co, Mn and Ni. Another study, performed near the Cu-Ni smelter in Harjavalta (Finland), revealed concentration of Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Cd, and Pb in *C. rangiferina* similar to our maximum concentrations in lichens (Salemaa *et al.*, 2004) (**Table SI-6**).

In the conventional approach, geochemical background TE concentrations are typically determined in areas unaffected by local industrial activities. However, in this study, we took a

different approach and established these levels for all TE studied (except Cr) by leveraging the relationship between their concentrations in lichens and the distance from a single point emission source (**Table SI-9**). A large-scale study of the baseline concentration of TE using peltigeralean lichens in pristine areas of northern Quebec yielded similar levels of Al, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, and Cd as those calculated from our *C. rangiferina* lichens collected furthest from the Horne smelter (Darnajoux *et al.*, 2015). However, our regression-based approach showed baseline Mn concentrations that were an order of magnitude lower and baseline Pb concentrations that were 6 times higher than those reported by Darnajoux *et al.* (2015). It is worth noting that comparisons between species of differing genera may be questionable due to the specific physiology and distinct morphologies of the species. Fortunately, a study conducted by Chiarenzelli *et al.* (2001) near Otter Lake, Nunavut, demonstrated that geochemical background concentrations obtained using *C. rangiferina* align with our measurements for most TE, including As, Ag and REE. This provides further support for the reliability of our findings and the suitability of *C. rangiferina* as a biomonitor for TE contamination assessment.

Although metal quantification in *C. rangiferina* provided a relevant data for various TE showing significant spatial gradients, it remains unclear to what extent the observed TE enrichment is due to current smelter operations and to what extent it is due to resuspension of soil particles containing historical TE additions and thereby influencing lichen chemistry (Nieminen *et al.*, 1999; Pollard *et al.*, 2015). To shed light on the atmospheric sources of Pb in the Rouyn-Noranda area, Widory *et al.* (2018) employed the relationship between $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotope ratio and Pb concentration in *C. rangiferina* samples. Their findings indicated that the eastward Pb enrichment is a result of binary mixing between emissions from the Horne smelter and regional Pb background. Although a rigorous source apportionment analysis was not the focus of this study, the Pb concentration in lichens showing a strong correlation ($R^2 \geq 0.89$) with the concentration of Ni, V, Mo, Ag, Sb, Cu, As, Co, Se, Cd, Fe, Al, Zn, ΣREE across 2 orders of magnitude suggest a similarly proportioned mixed origin for these TE (**Table SI-7**). A slightly weaker correlation between Mn and Pb concentration ($R^2 = 0.83$) could be due to a relatively higher proportion of Mn from geogenic sources (Bargagli *et al.*, 2002). As for Ba ($R^2 = 0.75$), Ti ($R^2 = 0.63$) and Cr ($R^2 = 0.51$), the weaker association with Pb concentrations in lichens may be related to a more pronounced mixing with traffic-related emissions (Birmili *et al.*, 2006; Sakata *et al.*, 2021).

The REE bioaccumulation patterns can also be compared in terms of relative proportions. The log-linear decreasing pattern of REE observed in lichen samples is similar to that previously observed in biota (Pourmand *et al.*, 2012; MacMillan *et al.*, 2017; Picone *et al.*, 2022) (**Fig. SI-6A**). However, when examining PAAS-normalized concentration in lichens, it typically shows a clear downward slope, indicating a higher enrichment of light REE compared to heavy REE (MacMillan *et al.*, 2017). Surprisingly, our results deviated from this trend, showing even a slight enrichment in heavy REE (**Fig. SI-6B**). This trend should be interpreted with caution because the concentrations further from the suspected source were very low, but it is consistent with the notion that light REE are less likely to form complexes than heavy REE (Henderson, 1984; Cantrell & Byrne, 1987). Apart from a slight Gd enrichment, which could be associated with a preferential internalization over other REE, our results essentially indicate relatively uniform bioaccumulation patterns across the REE spectrum. This uniformity leads us to suggest that REE enrichment in the vicinity of the Horne smelter is not primarily associated with e-waste and hazardous recycling activities. Instead, it implies that the complex concentrate inputs to the smelter contain some amount of REE. This may provide an explanation as to why REE enrichment is mostly in the same proportions as observed in the earth's crust. However, analysis of representative samples from the smelter feed would be necessary to conclusively establish this, especially given the absence of identified REE enrichment near copper smelters in previous studies (Parviainen *et al.*, 2019).

Although the use of lichens as biomonitors of bioavailable TE contamination is a well-established and valuable approach due to its numerous advantages, it is important to acknowledge its limitations. One significant limitation is that lichens provide information that is averaged over their lifetime (Sutton *et al.*, 2004). This means that the accumulated TE levels in lichens represent an integrated measure of exposure over an extended period. While this long-term perspective can be advantageous for assessing chronic exposure, it may hinder the ability to capture short-term variations or specific events of contamination. Furthermore, the accuracy of lichen-based bioaccumulation studies can be limited by the relatively superficial knowledge of lichen age, primarily based on their estimated growth rate. Additionally, the competition among different TE during their uptake is not explicitly considered. This competition for absorption may lead to underestimation of atmospheric TE levels in some cases (Paoli *et al.*, 2018).

With regard to *Lycosidae* spiders as biomonitors, spatial differences were observed only for certain TE, namely As, Se, Cu, and Cd. As correlation has been shown between TE bioaccumulation in invertebrates and the soil TE content (Heikens *et al.*, 2001), we anticipated that these results would reflect the bioavailability of these elements from mining-contaminated soils. Notably, the mean concentrations of Cu and Cd bioaccumulated in spiders from sites closer to the Vaudray-Joannès Lakes Biodiversity Reserve (**Fig. SI-5, SI-6, Table SI-1**) are at comparable levels, and of the same order of magnitude as studies in other part of the world using ground-dwelling spiders as biomonitors (Larsen *et al.*, 1994; Jung *et al.*, 2005; Jung *et al.*, 2012). Previous research conducted near the Biodiversity Reserve revealed limited inter-individual variability of TE concentrations in *Lycosidae* (Ponton *et al.*, 2018). However, in our study, measurements exhibited more variability within sites, limiting the observation of spatial trends along the studied transect for all TE. It is worth noting that the spider samples in this study were only minimally standardized, which may explain the observed interindividual variation. Biotic factor such as food availability, sex, and age structure are known to influence the bioaccumulation of TE in organisms. Additionally, the absence of clear spatial differences in the bioaccumulation of other TE studied may indicate that spider exposure to polymetallic contamination is associated, in part, with the dietary pathway rather than being solely atmospheric, as seen in lichens. The spiders' consumption of both aquatic and terrestrial prey may also contribute to the observed variability. Yet, irrespective of spatial patterns (or lack thereof), the high concentrations of bioaccumulated TE in spiders signify a pathway for the transfer of contaminant from the atmosphere to higher trophic levels in the terrestrial food web. This highlights the potential ecological implications of TE contamination and emphasizes the role of spiders as indicators of contaminant transfer in ecosystems.

2.5.3 Ecotoxicological implications

Lichens have long been recognized as reliable bioindicators of trace element (TE) pollution due to their relative resistance to contamination and their ability to accumulate these elements (Jeran *et al.*, 2007; Kłos *et al.*, 2011; Balabanova *et al.*, 2012). However, our field observations of *C. rangiferina* ground cover near the Horne smelter indicate an absence of this species in close proximity to the smelter site. The same situation is observed near the Harjavalta smelter, where *C. rangiferina* is only present sparsely starting from 2 km away (Salemaa *et al.*, 2004). The sigmoidal relationship between distance from the smelter and abundance of *C. rangiferina* at the sampling

sites aligns with expectations near a point contamination source, suggesting that the presence and distribution of *C. rangiferina* are influenced by the proximity to the smelter and the associated TE pollution. Significant correlations between the abundance of *C. rangiferina* in the field and its TE bioaccumulation were observed, particularly for Hg ($R^2 = 0.69$) and, although to a lesser extent, Ag ($R^2 = 0.58$). These findings are consistent with the results of Puckett (1976) who highlighted that both elements are the most toxic metals to lichens, altering their cellular membrane and inhibiting photosynthesis (Rola *et al.*, 2019; Chetia *et al.*, 2021). It is important to acknowledge that the concomitant bioaccumulation of multiple TE may have a synergistic or additive effects on their toxicity to organisms (Balistrieri & Mebane, 2014). Interactions between metals within organisms can occur as they compete for binding sites on specific enzymes or receptors during absorption process, or directly at the target site.

Ultimately, the contamination plume from the Horne smelter has implications beyond lichens and spiders, extending to a wider range of organisms. It is noteworthy that the sites exhibiting the highest levels of atmospheric TE levels in our study are in similar proximity to the smelter as the densely populated area of Rouyn-Noranda. Given that the potential risks and hazards linked to the exposure to a complex mixture of TE are currently not well understood, it is imperative to prioritize emission reduction at the source in order to mitigate any potential adverse effects. Intensifying research on the risks associated to such an intricate mixture of TE and the benefits of reduced exposition is of utmost importance (Cao *et al.*, 2017). Furthermore, additional research should be conducted to better understand the atmospheric chemical speciation of TE, particularly focusing on elements such As, Cd and Pb, within particles of varying size fractions (Sorooshian *et al.*, 2012; Itaya *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2021). Finally, to effectively control TE emissions, identifying their sources is paramount. Therefore, it may be worthwhile to explore source apportionment of different TE using multi-isotope analysis, confirming whether they are indeed co-released from the same source (Aubert *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2022; Ciężka *et al.*, 2022). These research perspectives would help provide a more complete picture of the risks associated with TE enrichment on terrestrial ecosystems and local communities surrounding the Horne smelter.

2.6 Conclusions

The present study employed complementary monitoring approaches to assess the atmospheric deposition of a wide range of TE in the vicinity of the Horne smelters, examining different environmental compartments. By integrating methods that encompass different components of the ecosystem, including air sampling and biomonitors, a more comprehensive understanding of the environmental fate and transport of contaminants was achieved. This approach proves to be robust, providing time-integrated information on the quality of terrestrial environments. Quantification of TE using passive air samplers informs us about quarterly atmospheric contamination by airborne particles of certain sizes. Lichens provide information on the long-term bioavailability of airborne TE, while spiders reflect the bioavailability of soil-borne TE over an even longer period. The data obtained from these environmental tools consistently demonstrated contamination patterns characteristic of point source emission, both for extensively studied metals in this area (e.g. Cd, As, Cu, Zn, Pb) as well as for newly reported. These findings illustrate the necessity of expanding monitoring efforts to include a wider variety of TE, including REE, Mo, V, Ag, Co and Ba. By exploiting the exponential decay relationship between ET enrichment and proximity to the smelter, our lichen samples yielded geochemical background concentrations for various ET, including those of emerging concern (REE), with levels comparable to those obtained in other regions without any local anthropogenic impact. The importance of these geochemical background concentrations cannot be overstated, particularly in an area characterized by extensive mining activities. They serve as vital reference levels that can guide future monitoring of polymetallic contamination associated with mining operations, which is of major importance in the region and is likely to continue growing in the near future (Navrátil & Minařík, 2002; Vidal *et al.*, 2013). Furthermore, as metals of emerging concerns such as REE gain attention due to their widespread use in various industries, it is imperative to have reference levels for comparison ensuring the long-term environmental sustainability and well-being of the affected areas.

CHAPITRE 3

DISCUSSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce chapitre est de mettre en perspective les résultats des présents travaux de recherche afin d'en éclairer les implications à la lueur de la littérature scientifique pertinente et du contexte sociopolitique québécois.

3.1 Pollution de l'air ambiant

La contamination de l'air ambiant se présente sous la forme d'un halo autour de la ville, et de la fonderie en son cœur. Ce patron est typique des sources isolées et ponctuelles, et est principalement dû à la sédimentation différentielle des particules en fonction de leur taille (Csavina *et al.*, 2014; Fry *et al.*, 2020). Les concentrations mesurées à l'aide des échantillonneurs atmosphériques passifs (PUF-PAS) montrent un enrichissement considérable pour plusieurs ET. En effet, les 5 premiers kilomètres à partir de la fonderie affichent des concentrations nettement supérieures à ce qui s'observe dans les sites plus éloignés. Bien que l'air ambiant à proximité de la fonderie soit susceptible de contenir des concentrations élevée de ET, le fait que la relation de décroissance exponentielle avec la distance ne présente pas de « plafond » suggère que les filtres PUF utilisés n'étaient pas nécessairement saturés. Les ET les plus enrichis dans l'air ambiant sont respectivement le Cu, le Pb et l'As, ce qui est en accord avec les émissions déclarées à l'inventaire national des rejets polluants (Environnement Canada, 2021), mais aussi avec les résultats d'autres études réalisées à proximité de fonderies de cuivre (Svoboda *et al.*, 2000; Fernández-Camacho *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2022). Cependant, certains ET potentiellement associés au recyclage de déchets électroniques et de matières dangereuses par la fonderie Horne présentent aussi des gradients spatiaux dans l'air ambiant qui sont cohérent avec une source ponctuelle, soit le Ba, le Mo, l'Y, le Nd et le Pr (Bi *et al.*, 2010; Song & Li, 2014). Bien que la présence de ces ET dans l'air ambiant à proximité de Rouyn-Noranda ne puisse être directement associée à des activités spécifiques de la fonderie, leur détection est inédite. Cependant, il convient de noter que, malgré la facilité de déploiement à grande échelle de l'échantillonnage passif de l'air ambiant à l'aide de collecteurs de particules, des études ont démontré que l'approche entraîne une sous-estimation du contenu en ET puisque certaines phases sont non filtrables (Zhang *et al.*, 2022). D'ailleurs, les données obtenues à l'aide des dispositifs PUF-PAS ne fournissent qu'une intégration sur une

période de trois mois. Cette durée d'intégration peut présenter des limites lors de l'évaluation des émissions provenant des fonderies, car ces émissions peuvent connaître des variations en fonction des procédés de production, les charges de travail et les cycles opérationnels (MDDELCC, 2018). Une intégration sur une période de trois mois peut donner une indication générale de la présence et de la concentration des ET émis par la fonderie Horne, mais des variations à plus court terme peuvent échapper à cette méthode d'échantillonnage.

Il reste que les échantillonneurs passifs ont été conçus pour offrir des alternatives peu coûteuses aux techniques traditionnelles d'échantillonnage de l'air et démontrent ici leur potentiel pour satisfaire aux exigences d'échantillonnage étendues posées par les fonderies, en particulier dans des environnements éloignés ou soumis à des contraintes logistiques.

3.2 Perspectives sur la contamination d'ET dans l'écosystème forestier

Les résultats obtenus à l'aide des biomoniteurs (*Lycosidae*, *C. rangiferina*) offrent quant à eux une perspective sur les ET biodisponibles qu'on retrouve dans les écosystèmes forestiers de Rouyn-Noranda. Plus spécifiquement, les concentrations dans les araignées de la famille des *Lycosidae* sont indicatrices de la contamination en ET dans les sols, s'accumulant à plus long terme (Heikens *et al.*, 2001). Les concentrations de Cu et de Cd mesurées dans les araignées près de la fonderie sont particulièrement importantes, mais ne permettent pas d'établir de relations spatiales typiques d'une source ponctuelle. Cette observation peut être attribuée à une importante variabilité interindividuelle, et ce même au sein d'un site d'échantillonnage donné. Cette variabilité dans les concentrations des ET bioaccumulées par les araignées peut être en partie due à des facteurs biotiques n'ayant pas été pris en compte dans le cadre des présents travaux, tels que l'alimentation et l'âge. En effet, l'exposition des araignées à la contamination polymétallique est susceptible d'être associée à la voie alimentaire. Par conséquent, l'ingestion par l'araignée de proies tant aquatiques que terrestres peut conduire à une certaine variabilité interindividuelle dans leur exposition aux ET. La variabilité observée a restreint notre capacité à déterminer des tendances spatiales le long du transect étudié. Néanmoins, l'interprétation des résultats de bioaccumulation chez les araignées est complexifiée en raison des importants mécanismes de détoxification et d'excrétion des ET qui peuvent entrer en jeu. Les travaux de Watanabe *et al.* (2008) suggèrent d'ailleurs que les invertébrés de niveau trophique supérieur, tel que les araignées, font preuve de mécanismes d'excrétion des

ET particulièrement efficaces. Cependant, au-delà des patrons spatiaux (ou de leur absence), les concentrations élevées d'ET bioaccumulées dans les araignées représentent une voie de transfert de l'atmosphère vers les niveaux trophiques supérieurs de la chaîne trophique. Cela met en évidence les implications écologiques potentielles de la contamination par les TE et souligne le rôle des araignées en tant qu'indicateurs du transfert des contaminants dans les écosystèmes.

Les concentrations mesurées dans les lichens *C. rangiferina* sont quant à elles associées à une exposition aux contaminants exclusivement atmosphériques. Les analyses de régression s'appuyant sur ces résultats révèlent un patron de décroissance exponentielle de la contamination atmosphérique en fonction de la distance de la fonderie. Plusieurs études réalisées à proximité de sources ponctuelles de pollution ont rapporté des patrons similaires, y compris au sein de biomoniteurs terrestres tels que les lichens (Grodzinska *et al.*, 1999; Bari *et al.*, 2001; Cloqueta *et al.*, 2006; Pasquet *et al.*, 2016; Fry *et al.*, 2020). Cependant, aucune de ces études n'a identifié de tels patrons pour une gamme aussi vaste d'ET, comprenant plusieurs ET d'intérêt émergent suspectés d'être associés au recyclage de déchets électroniques et de matières dangereuses (ex. Co, Cu, Ni, Sb, terres rares) (Stewart & Lemieux, 2003; Bi *et al.*, 2010; Song & Li, 2014). À son tour, la détection d'un gradient environnemental de V suggère que certaines particules peuvent être émises par l'usine d'acide sulfurique adjacente à la fonderie, où le V_2O_5 est utilisé comme catalyseur pour oxyder le SO_2 en SO_3 (Samuel *et al.*, 1989; Zdanowicz *et al.*, 2005). Ces résultats ne permettent cependant pas de faire la distinction entre l'enrichissement en ET dû aux opérations actuelles de la fonderie et celui dû à la remise en suspension de particules de sol contenant une accumulation historique d'ET (Nieminen *et al.*, 1999; Pollard *et al.*, 2015).

À cet égard, les travaux de Widory *et al.* (2018) ont démontré que l'enrichissement en Pb à l'est de la ville est le résultat d'un mélange binaire entre les émissions de la fonderie Horne et le fond géochimique naturel pour la région. Cette conclusion repose sur l'analyse des concentrations de Pb dans les lichens et les rapports isotopiques $^{206}Pb/^{204}Pb$. Dans le cadre de la présente étude, l'enrichissement en Pb dans les lichens échantillonnés montre une étroite corrélation ($R^2 \geq 0,89$) avec l'enrichissement en Ni, V, Mo, Ag, Sb, Cu, As, Co, Se, Cd, Fe, Al, Zn, ΣETR et ce, sur 2 ordres de grandeur. Cela suggère qu'ils sont co-rejetés par la même source et présentent une origine mixte de proportion similaire (**tab. SI-7**). Une corrélation plus faible avec le Mn ($R^2 = 0,83$) pourrait être due à une proportion relativement plus élevée de Mn provenant de sources

géogéniques (Bargagli *et al.*, 2002). De manière analogue, le Ba ($R^2 = 0,75$), le Ti ($R^2 = 0,63$) et le Cr ($R^2 = 0,51$) montrent une association moins prononcée avec les concentrations de Pb dans les lichens, ce qui suggère un mélange plus important avec d'autres sources, telles que les émissions liées au trafic automobile (Birmili *et al.*, 2006; Sakata *et al.*, 2021). Étant donné que l'identification de la source est essentielle au contrôle des émissions, il apparaît crucial de confirmer explicitement la source des ET nouvellement détectés dans l'environnement à l'aide d'analyses multi-isotopes (Aubert *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2022; Ciężka *et al.*, 2022).

L'approche s'appuyant sur le lichen permet de mesurer un enrichissement considérable des concentrations d'ET jusqu'à une distance d'environ 20 kilomètres de la fonderie. Cette portée importante pourrait s'expliquer par le fait que, contrairement aux autres approches, les lichens captent à la fois les dépôts atmosphériques humides et secs, et peuvent accumuler des particules grossières dans leur médulla (Richardson, 1995; Nash, 1996). En ce qui concerne la magnitude de la contamination atmosphérique d'ET dans le voisinage immédiat de la fonderie Horne, nos résultats montrent des concentrations similaires aux travaux de biosurveillance de Grodzinska *et al.* (1999) près du complexe de la fonderie de Ni-Cu à Monchegorsk, l'une des villes les plus polluées de Russie et ce, pour l'Al, Fe, Cu, Cd, Cr, Pb et Zn (tableau SI-6). Une autre étude, réalisée près de la fonderie de Cu-Ni Harjavalta en Finlande, montre des concentrations de Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Cd et Pb semblables aux concentrations maximales mesurées dans les lichens de Rouyn-Noranda (Salemaa *et al.*, 2004). Cependant, en l'absence de données pertinentes, la bioaccumulation de Mo, V, Ag, Co, Sb et ETR n'a pas pu être comparée à d'autres zones contaminées par des fonderies.

Les patrons de bioaccumulation d'ETR peuvent aussi être comparés du point de vue de leurs proportions relatives. D'une part, les proportions relatives des ETR observés dans les échantillons de lichens apparaissent similaires à ce qui s'observe généralement dans le biote (MacMillan *et al.*, 2017; Picone *et al.*, 2022) (**fig. SI-6A**). D'autre part, une fois les concentrations normalisées par le PAAS, un ensemble de données de références considéré comme représentatif des concentrations naturelles dans la croûte terrestre, des écarts dans les proportions relatives attendues des différents ETR sont identifiés. En effet, en général, les concentrations normalisées par le PAAS montrent une tendance descendante claire, avec un enrichissement plus élevé des ETR légers par rapport aux ETR lourds (Pourmand *et al.*, 2012). Au lieu de cela, nos résultats montrent une déviation plutôt

faible par rapport à une ligne horizontale, avec même un léger enrichissement des ETR lourds (**fig. SI-6B**). Cette tendance doit être interprétée avec prudence, car les concentrations plus éloignées de la source putative étaient très faibles, mais elle est cohérente avec la notion que les ETR légers ont une capacité moindre à former des complexes que les ETR lourds (Henderson, 1984; Cantrell & Byrne, 1987). Il est d'ailleurs peu probable que les concentrations d'ETR dans les lichens soient influencées par les variations locales du substrat géologique puisque les ETR sont peu mobiles lorsqu'ils sont fortement concentrés dans la roche-mère (Dunn & Hoffman, 1986). Néanmoins, étant donné la cohérence de l'enrichissement en Gd, nous ne pouvons pas exclure qu'elle soit le résultat de patrons géologiques locaux. L'enrichissement des concentrations de Gd dans les lichens pourrait également être associée à une internalisation préférentielle par *C. rangiferina* par rapport aux autres ETR, ce qui pourrait conduire à un succès différentiel lors du rinçage des échantillons à l'EDTA. Néanmoins, nos résultats indiquent essentiellement que les proportions relatives d'ETR bioaccumulés par les lichens sont cohérentes avec les proportions environnementales naturelles. Cette cohérence nous amène à suggérer que l'enrichissement en ETR à proximité de la fonderie Horne n'est pas particulièrement associé aux activités de recyclage de déchets électroniques et de déchets dangereux, mais plutôt que les intrants de concentré complexe de la fonderie contiennent une certaine quantité d'ETR. Cela pourrait expliquer pourquoi l'enrichissement en ETR se fait principalement dans les mêmes proportions que celles observées dans la croûte terrestre. Cependant, pour établir de manière concluante l'origine des ETR émis par la fonderie Horne, il serait nécessaire d'analyser la composition d'échantillons représentatifs de ses matières premières, d'autant plus que l'enrichissement en ETR n'a jamais été observé à proximité d'une fonderie de cuivre (Parviainen *et al.*, 2019). Afin de déterminer la part relative des émissions atmosphériques associée aux divers matériaux recyclés (boues industrielles, scories, anodes et cathodes usées, circuits imprimés, etc.), il est également recommandé d'identifier leurs signatures isotopiques spécifiques.

Au-delà de l'enrichissement environnemental en ET, la relation de décroissance exponentielle entre les concentrations dans les lichens et la distance d'une source de pollution ponctuelle et isolée a permis d'estimer le fond géochimique pour la région de Rouyn-Noranda (**tab. SI-9**). Une étude à grande échelle du fond géochimique d'ET réalisée à l'aide de lichens récoltés dans des zones vierges du nord du Québec montre des concentrations similaires aux résultats estimés par notre approche basée sur la régression pour ce qui est de l'Al, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu,

Zn, Mo et Cd (Darnajoux *et al.*, 2015). On estime cependant un fond géochimique de Mn inférieure d'un ordre de grandeur, et 6 fois plus élevée pour le Pb. Il convient de noter que les comparaisons entre les espèces de lichens de différents genres peuvent être discutables en raison de leur physiologie spécifique et de leurs morphologies distinctes. Heureusement, une étude de Chiarenzelli *et al.* (2001) réalisée près d'Otter Lake, au Nunavut, montre que le fond géochimique déterminé à l'aide de *C. rangiferina* est également dans une gamme très similaire. Pour la plupart des ET, y compris As, Ag, et REE, les concentrations sont du même ordre de grandeur. Toutefois, l'estimation du fond géochimique en Cu a montré des concentrations jusqu'à 10 fois plus élevées que celles rapportées au Nunavut, illustrant le fait que l'enrichissement historique en Cu se reflète dans les lichens, et ce même au-delà du transect de 50 km à partir de la fonderie Horne. Ces résultats étaient quelque peu inattendus puisque les concentrations du fond géochimique sont généralement déterminées dans des zones exemptes d'activité industrielle. De plus, des travaux antérieurs effectués dans la région, montraient que l'échantillonnage à 50 km de la fonderie Horne reste trop proche pour obtenir une estimation non biaisée du fond géochimique, non seulement pour le Cu, mais aussi pour le Pb, le Zn, le Cd, l'As, le Sb, l'Ag, le Ni, l'Al, le Fe et le Mn (Kliza *et al.*, 2005). Les concentrations du fond géochimique établies de manière innovante dans cette étude permettront une meilleure surveillance de la contamination polymétallique associée aux opérations minières, qui revêtent une importance majeure dans la région et devraient continuer à se développer à l'avenir.

3.3 Impact sur l'abondance du lichen

L'utilisation des lichens comme biomoniteurs permet également d'apporter une perspective quant à l'impact de la contamination polymétallique dans l'environnement d'une fonderie de cuivre. Les lichens sont relativement résistants à la pollution en ET et leur capacité à les accumuler est la raison de leur utilisation courante comme bioindicateurs (Jeran *et al.*, 2007; Kłos *et al.*, 2011; Balabanova *et al.*, 2012). Malgré tout, la bioaccumulation des ET à des concentrations élevées peut avoir des effets néfastes sur les fonctions physiologiques des lichens, comme l'altération de la biosynthèse chlorophyllienne (Rola *et al.*, 2019; Chetia *et al.*, 2021). La présente étude fournit des preuves supplémentaires que les effets négatifs de la bioaccumulation d'ET peuvent se traduire en une diminution de l'abondance de lichens. Les mesures de l'abondance de *C. rangiferina* réalisées montrent que, malgré la présence d'habitats appropriés, cette espèce ne pousse pas à proximité

immédiate de la fonderie Horne (**fig. 2.5A**). La même situation est observée près de la fonderie de Harjavalta, où le lichen *C. rangiferina* n'est présent que de façon sporadique à partir de 2 km de distance (Salemaa *et al.*, 2004). La relation sigmoïdale entre la distance de la fonderie Horne et l'abondance de *C. rangiferina* dans les sites d'échantillonnage est conforme à ce que l'on pourrait attendre à proximité d'une source ponctuelle de contamination. De plus, on observe directement des corrélations significatives entre l'abondance de *C. rangiferina* et la bioaccumulation d'ET, en particulier pour Hg ($R^2 = 0,69$) et, bien que dans une moindre mesure, Ag ($R^2 = 0,58$). Le fait que ces deux ET se distinguent spécifiquement est en accord avec les résultats de Puckett (1976) qui montrent qu'ils sont les plus toxiques pour les lichens, notamment en altérant leur membrane cellulaire et en inhibant la photosynthèse.

Cependant, il faut prendre en considération que la bioaccumulation concomitante d'une multitude d'ET peut avoir des effets synergiques ou additifs sur leur toxicité (Balistrieri & Mebane, 2014). En outre, des interactions entre les métaux au sein des organismes peuvent se produire lorsqu'ils entrent en compétition pour les sites de liaison sur des enzymes ou des récepteurs spécifiques au cours du processus d'absorption. D'ailleurs, l'effet différentiel de l'accumulation intra- et extracellulaire doit également être pris en compte (Richardson & Nieboer, 1981). Lorsqu'ils sont confrontés à un enrichissement extrême, les lichens ont tendance à accumuler l'excès d'ET au niveau extracellulaire, empêchant ainsi effectivement la pénétration dans les cellules (Hauck & Huneck, 2007; Rola *et al.*, 2019). Ces aspects expliquent partiellement pourquoi les différentes espèces de lichens diffèrent dans leur sensibilité à la pollution atmosphérique (Klimek *et al.*, 2015; Expósito *et al.*, 2019). Par exemple, les travaux de Darnajoux *et al.* (2015) montrent une absence (ou une très faible abondance) de lichen des genres *Peltigera* et *Nephroma* dans la région de Rouyn-Noranda, mais aussi à proximité des zones urbanisées et industrialisées (c'est-à-dire le long du fleuve Saint-Laurent). Par conséquent, il est permis de supposer que de futures réductions d'émissions de la fonderie Horne pourraient entraîner une recolonisation par certaines espèces de lichens disparues localement en raison de près d'un siècle de pollution atmosphérique (Adamska, 2011; Lisowska, 2011). Ce phénomène a notamment été observé dans la région minière voisine de Sudbury en Ontario (Schram *et al.*, 2015). La recolonisation de *C. rangiferina* dans les environs de Rouyn-Noranda pourrait donc servir d'indicateur d'une réduction générale des dépôts atmosphériques d'ET.

3.4 Retombées du projet de recherche

La présente étude s'inscrit dans le contexte d'un bras de fer en cours entre les intérêts économiques associés à la fonderie Horne et les préoccupations relatives à la santé environnementale. Selon l'approche *One Health*, la santé des personnes est étroitement liée à la santé de notre environnement. Or, il est démontré que même à de faibles concentrations, les ET peuvent affecter les organismes bactériens, les arthropodes, les plantes, les oiseaux et les mammifères (Rajapaksha *et al.*, 2004; Koivula & Eeva, 2010; Nagajyoti *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Versieren *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2018; Chormare & Kumar, 2022). Par ailleurs, les résultats des plus récentes études de biosurveillance en santé publique ont révélé une imprégnation en As, Cd et Pb de la population locale, et particulièrement des enfants (Bilodeau *et al.*, 2018; Bilodeau *et al.*, 2019). Similairement à ce qu'on observe à l'aide de nos échantillonneurs passifs et nos biomoniteurs, une association statistique a été démontrée entre les concentrations de certains ET dans les ongles des résidents et la proximité de leur domicile avec la fonderie. La bioaccumulation d'ET en excès peut être toxique et a été liée à diverses maladies (Briffa *et al.*, 2020). Le plus inquiétant est que même une exposition à faible dose d'As est associée à des risques plus élevés de cancer de la peau, de la vessie, du foie, des reins et des poumons sur le long terme.

Malgré cela, l'actuelle attestation d'assainissement délivrée par le MELCCFP permet à la fonderie Horne d'émettre jusqu'à 33 fois la norme en vigueur pour l'As, qui est fixée à $3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Récemment, le MELCCFP a annoncé son intention d'exiger de la fonderie un seuil limite de $15 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'As à partir de 2027. Cependant, comme l'illustrent les résultats du présent travail de recherche, il importe d'étendre la surveillance environnementale à l'ensemble des métaux émis par la fonderie, y compris les ETR, Mo, V, Ag et Co. De plus, l'attestation d'assainissement actuelle s'appuie sur des moyennes annuelles, ce qui a pour effet d'autoriser d'importants pics dans les émissions atmosphériques. Étant donné que les effets et les seuils sécuritaires d'exposition à un mélange aussi complexe d'ET ne sont que peu documentés (Cao *et al.*, 2017), il apparaît crucial d'intensifier la recherche afin de mieux circonscrire et évaluer le risques toxiques associés. Il convient également d'approfondir les recherches sur la spéciation chimique des ET, notamment de l'As, du Cd et du Pb, au sein de particules de différentes tailles (Sorooshian *et al.*, 2012; Itaya *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2021). Cela permettrait d'obtenir un portrait plus complet des mécanismes de dispersion et de dépôt, ainsi que des voies d'exposition associées à la pollution en ET.

Il est essentiel d'accélérer au maximum la réduction des émissions atmosphériques à la source, étant donné que les sites présentant les plus élevés d'enrichissement en ET comprennent principalement la zone la plus densément peuplée de Rouyn-Noranda. En ce sens, l'horizon 2027 apparaît beaucoup trop lointain et il serait donc avisé d'aller de l'avant avec la mise en place d'une zone tampon autour de la fonderie, ainsi qu'une végétalisation accrue.

Il semble d'ailleurs pertinent de souligner que la problématique actuelle est accentuée par le choix du modèle d'affaires de la fonderie Horne, qui repose de plus en plus sur le recyclage de déchets électroniques et de déchets industriels dangereux. D'autant que ces intrants non-conventionnels proviennent principalement d'autres usines de Glencore (Gerbet, 2022). Ces intrants riches en ET, dont l'As est l'un des plus préoccupants, sont particulièrement lucratifs pour la fonderie Horne. Cependant, cette utilisation accrue de déchets contaminés contribue disproportionnellement aux émissions de la fonderie. Cette pratique soulève des préoccupations majeures quant à l'impact sur la santé publique et l'environnement local. Les résultats de mon projet de recherche visent donc à fournir aux citoyens et aux intervenants une meilleure compréhension des implications du choix du modèle d'affaires de Glencore sur la santé publique et la santé environnementale. À la lumière de ces résultats, il apparaît évident qu'une réévaluation du modèle d'affaires de la fonderie Horne doit être envisagée. Cela impliquerait notamment de réduire la dépendance financière à l'égard de ces intrants hautement contaminés. Une réglementation plus stricte et rigoureuse concernant l'introduction de matériaux fortement contaminés dans le processus de production de la fonderie devrait également être sur la table. Ces actions sont nécessaires pour protéger l'environnement et la santé des citoyens de Rouyn-Noranda.

CONCLUSION

La pollution atmosphérique est un enjeu global, mais aussi un enjeu régional d'importance autour de Rouyn-Noranda. Les activités de la fonderie Horne sont associées à une multitude d'impacts sur la santé environnementale et la santé publique. Bien que plusieurs études font état de l'ampleur de cette pollution et de ses impacts, aucune d'entre elles ne s'est intéressée aux ET d'intérêt émergent, qui sont potentiellement associés aux activités de recyclage de déchets industriels dangereux et de déchets électroniques. Les travaux de recherche associés à ce mémoire ont permis d'établir des tendances spatiales entre la contamination environnementale d'une multitude d'ET au sein des écosystèmes forestiers et la proximité avec la fonderie Horne. Plusieurs de ces ET sont nouvellement détectés dans l'air ambiant de Rouyn-Noranda, ce qui suggère des lacunes dans la surveillance environnementale de l'industrie métallurgique au Québec, laquelle ne tient pas compte de tous les contaminants pertinents. Les résultats obtenus à l'aide des biomoniteurs (*Lycosidae*, *C. rangiferina*) offrent une perspective intégrée dans le temps sur la biodisponibilité de cette contamination. Les lichens fournissent des informations sur la biodisponibilité des ET en suspension dans l'air, tandis que les araignées reflètent la biodisponibilité des ET s'accumulant au niveau du sol forestier. L'utilisation des lichens comme biomoniteurs a également permis de comparer l'empreinte spatiale de la fonderie Horne avec celle d'autres fonderies similaires dans le monde, tout en déterminant les concentrations du fond géochimique de la région à l'aide d'une approche basée sur la régression. Ce dernier résultat est d'un grand intérêt pour l'utilisation future du lichen comme biomoniteur et permet de mieux faire la distinction entre les concentrations naturelles d'ET dans l'environnement et la pollution associée aux industries lourdes. Enfin, les résultats des présents travaux auront permis d'identifier le Hg et l'Ag comme les principaux ET corrélés avec la faible abondance de lichen dans le voisinage de la fonderie.

L'intégration de méthodes complémentaires englobant différentes composantes de l'écosystème a permis de révéler l'ubiquité de la contamination environnementale en ET dans cette région. Pris ensemble, ces résultats s'ajoutent à un corpus croissant de connaissances illustrant la nécessité de réduire les émissions d'ET de la fonderie Horne dans les plus brefs délais, de trouver des solutions pour réduire l'exposition des résidents et d'intensifier la recherche quant aux impacts de l'exposition à un mélange complexe de contaminants.

ANNEXE A

SUPPLEMENTAL INFORMATION : TRACING ATMOSPHERIC DEPOSITION OF A WIDE RANGE OF TRACE ELEMENTS FROM THE HORNE SMELTER (ROUYN-NORANDA, QUÉBEC) USING COMPLEMENTARY MONITORING APPROACHES

Jérémy Dupont^a, Dominic E. Ponton^b, Nicole Fenton^c, Marc Amyot^b, Maikel Rosabal^{a*}

^a Groupe de recherche en toxicologie de l'environnement (TOXEN), Département des sciences biologiques, Université du Québec à Montréal, P.O. Box 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada

^b Groupe interuniversitaire en limnologie et en environnement aquatique (GRIL), Département de sciences biologiques, Complexe des sciences, Université de Montréal, 1375 Avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, QC, H2V 0B3, Canada

^c Chaire industrielle CRSNG-UQAT sur la biodiversité en contexte minier, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, QC, J9X 5E4, Canada

* Corresponding author:

Département des sciences biologiques, Université du Québec à Montréal, P.O. Box 8888, Succursale Centre-ville, Montreal, QC, H3C 3P8, Canada.

Tel.: +1-514-987-3000, ext. 3940; Fax: +1-514-987-4647;

E-mail address: rosabal.maikel@uqam.ca

Table SI-1: Geographic location, distance from Horne Smelter, and sample type (PUF-PAS; Lichens, Spiders) collected in each sampling sites (n = 24).

Sampling site ID	Location	Distance from smelter (km)	Sampling		
			PUF-PAS ^a	Lichens	Spiders
S0	N48.246732; W78.998152	1.4	X		
S1	N48.24424; W78.98524	2.7	X	X	X
S2	N48.242378; W78.968679	3.9	X	X	X
S3	N48.240858; W78.960141	4.6		X	X
S4	N48.21240; W78.97605	5.4	X	X	X
S5	N48.23100; W78.93895	6.1	X	X	X
S6	N48.208438; W78.96896	6.4		X	X
S7	N48.19714; W78.94608	8.2	X	X	X
S8	N48.18812; W78.94374	9.0	X	X	X
S9	N48.18772; W78.90620	11.0	X	X	X
S10	N48.164300 ; W78.911350	12.6	X	X	X
S11	N48.168598; W78.897001	13.0		X	X
S12	N48.13107; W78.87242	17.3	X	X	X
S13	N48.0838281; W78.9125094	20.3	X	X	X
S14	N48.086814; W78.745535	27.4		X	X
S15	N48.086740; W78.722164	28.7	X	X	X
S16	N48.055235; W78.659115	34.6	X	X	X
S17	N47.968361; W78.648715	41.8		X	X
S18	N47.961944; W78.638889	42.9	X	X	X
S19	N47.944444; W78.588333	46.8	X	X	X
S20	N47.934704; W78.567382	48.7		X	X
S21	N47.918319; W78.571677	49.8		X	X
S22	N47.912500; W78.568611	50.5		X	X
S23	N47.902753; W78.559400	51.7	X	X	X
Samples per site			3	4 - 5	3 - 5
Total samples			48	114	93

^a polyurethane foam disk passive air sampler

Table SI-2: Cleaning efficiency (mean \pm sd ; n = 5 ; %) estimated after cleaning steps of PUF filters for each trace element. The equation used is the following:

$$\text{Cleaning efficiency (\%)} = \frac{(\mu_f - \mu_i)}{\mu_i} \cdot 100$$

μ_f : Post-cleaning concentration
 μ_i : Pre-cleaning concentration

Trace element	Cleaning efficiency (%)
Al	59.3 \pm 38.3 *
Cu	52.4 \pm 56.4
Cr	67.3 \pm 38.7 *
Mn	57.4 \pm 36.7 *
Fe	82.4 \pm 65.9 *
Zn	39.9 \pm 22.2 *
V ^a	88.2 \pm 43.9 *
Mo	18.1 \pm 7.2
Cd ^a	72.9 \pm 62.7
Sb ^a	74.5 \pm 46.2 *
Pb	84.3 \pm 21.2 *
La	89.7 \pm 112.9 *
Ce	91.5 \pm 107.1 *

* Significant differences in metal concentration in the PUF between after and before cleaning steps. Test Mann-Whitney Wilcoxon ($p < 0.05$).

^a Metal concentration in the PUF after cleaning was below detection limit (DL) and therefore were considered as DL/2 for calculation.

Table SI-3: Recovery percentages (mean \pm sd; %) for trace metals measured in NIST 1573a (tomato leaves), BCR-670 (duck weed), DOLT-5 (dogfish liver) and BCR-668 (mussel tissue), as well as method detection limit (MDL) for trace elements using triple quadrupole ICP-MS.

Trace element	Lichens		Spiders		MDL (ppb)
	NIST 1573a (n = 5)	BCR-670 (n = 5)	DOLT-5 (n = 5)	BCR-668 (n = 5)	
Al	78.1 \pm 4.9				0.8854
Cr	83.6 \pm 4.3		122.9 \pm 23.8		0.0090
Mn	82.3 \pm 3.7		98.4 \pm 9.0		0.0102
Fe	85.1 \pm 4.5		97.2 \pm 2.1		1.0296
Co	94.6 \pm 6.0		92.5 \pm 5.0		0.0109
Ni	88.9 \pm 4.2		64.5 \pm 5.9		0.0206
Cu	91.6 \pm 4.0		86.0 \pm 4.5		0.0098
Zn	90.6 \pm 4.8		92.6 \pm 3.3		0.1000
V	72.4 \pm 6.4		90.0 \pm 3.6		0.0059
As	90.6 \pm 11.1		90.3 \pm 2.2		0.0900
Se	105.5 \pm 9.6		94.3 \pm 3.6		0.0116
Mo	76.7 \pm 4.8		104.0 \pm 10.7		0.0115
Ag			88.3 \pm 6.5		0.0120
Cd	89.8 \pm 4.5		92.3 \pm 4.5		0.0097
Sb	90.8 \pm 6.3		74.5 \pm 7.1		0.0087
Ba	86.7 \pm 3.7				0.0065
Pb		89.1 \pm 4.3	97.7 \pm 15.1		0.0100
La	82.9 \pm 5.9	80.2 \pm 2.3		2857 \pm 216	0.0003
Ce	74.1 \pm 5.3	81.2 \pm 3.9		94.2 \pm 4.0	0.0005
Pr		90.1 \pm 25.0		94.9 \pm 3.5	0.0004
Nd		79.9 \pm 3.5		100.4 \pm 6.5	0.0010
Sm	88.3 \pm 5.9	86.0 \pm 5.9		99.8 \pm 5.0	0.0015
Eu		76.1 \pm 2.7		97.1 \pm 7.0	0.0010
Gd	94.2 \pm 6.9	82.2 \pm 3.6		115.5 \pm 10.0	0.0017
Tb		76.1 \pm 3.8		89.4 \pm 8.8	0.0005
Dy		80.2 \pm 3.9		94.8 \pm 6.8	0.0011
Ho		76.0 \pm 2.1		91.5 \pm 2.9	0.0004
Er		75.9 \pm 5.5		91.8 \pm 6.3	0.0008
Tm		80.0 \pm 4.6		90.2 \pm 11.1	0.0006
Yb		74.6 \pm 3.8		97.9 \pm 7.4	0.0010
Lu		65.0 \pm 6.5		61.9 \pm 14.8	0.0005
Y				108.7 \pm 13.8	0.0012

Table SI-4: Pearson correlation coefficients for relationships between individual REE in lichen samples.

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	ΣREE
Y	1.00	0.97	0.96	0.99	0.96	0.98	0.93	0.92	0.99	0.85	0.98	0.96	0.98
La		1.00	0.96	0.98	0.94	0.97	0.92	0.85	0.97	0.83	0.96	0.92	0.98
Ce			1.00	0.97	0.95	0.96	0.93	0.84	0.96	0.82	0.94	0.91	0.99
Pr				1.00	0.96	0.99	0.91	0.86	0.98	0.80	0.96	0.93	0.99
Nd					1.00	0.96	0.91	0.87	0.95	0.82	0.95	0.92	0.97
Sm						1.00	0.92	0.85	0.97	0.78	0.95	0.92	0.98
Gd							1.00	0.83	0.94	0.83	0.93	0.90	0.94
Tb								1.00	0.90	0.86	0.90	0.94	0.87
Dy									1.00	0.87	0.99	0.96	0.98
Ho										1.00	0.87	0.88	0.84
Er											1.00	0.97	0.96
Yb												1.00	0.94
ΣREE													1.00

Table SI-5: Spatial gradient ($[M]_{\text{maximum}} / [M]_{\text{minimum}}$) and background concentration (y_0) for each trace metal estimated from PAS-PUF.

Trace element	$[M]_{\text{maximum}} / [M]_{\text{minimum}}$	$y_0 \pm \text{sd}$ ($\mu\text{mol/g}$)
Cu	375.1	183.9 ± 64.6
Pb	184.0	26.0 ± 5.3
As	83.3	3.2 ± 0.7
Ba	78.2	20.4 ± 8.6
Nd	36.7	0.38 ± 0.07
Fe	24.9	511.6 ± 44.7
Y	23.8	0.17 ± 0.05
Se	19.5	1.3 ± 0.2
Cd	14.1	2.0 ± 0.6
V	12.3	0.70 ± 0.06
Pr	11.5	0.14 ± 0.02
Mn	10.1	12.1 ± 1.4
Mo	8.8	-
Zn	4.5	221.1 ± 28.2
Co	1.7	-

Table SI-6 : Comparison of mean TE concentrations ($\mu\text{g/g dw}$) in lichens observed at sites closest to the Horne smelter with other locations heavily contaminated by smelter activity.

	Grodzinska <i>et al.</i> (1999)	Salemaa <i>et al.</i> (2004)	This study *
Smelter	Monchegorsk	Harjavalta	Horne
Location	Monchegorsk, Russia	Harjavalta, Finland	Rouyn-Noranda, Québec
Lichen	<i>C. stellaris</i> (n = 3)	<i>C. rangiferina</i> (n = 2)	<i>C. rangiferina</i> (n = 5)
Cu	428.0	214.3	141.8 \pm 8.3
Cd	2.86	0.5	1.9 \pm 0.1
Fe	5648	876	1266.4 \pm 48.5
Mn	266	30.2	25.5 \pm 1.5
Al	1665	309	336.4 \pm 24.0
Zn	57.6	54.7	200.5 \pm 12.6
Ni	486	42.3	11.5 \pm 0.3
Cr	10.2		4.6 \pm 0.2
Co	19.9		0.91 \pm 0.05
Pb	45.6	19.7	35.5 \pm 2.0

* Closest site to the smelter

Table SI-7: Pearson correlation coefficients for relationships between trace elements content in lichen samples.

	Cu	As	Se	Cd	Fe	Al	Mn	Ti	Zn	Pb	Co	Ni	V	Mo	Ag	Sb	Cr	Ba	ΣREE	
Cu	1.00	0.92	0.95	0.96	0.88	0.96	0.80	0.73	0.90	0.96	0.85	0.92	0.95	0.88	0.98	0.83	0.61	0.74	0.95	
As		1.00	0.97	0.95	0.96	0.90	0.86	0.70	0.95	0.95	0.92	0.94	0.92	0.96	0.90	0.93	0.58	0.78	0.95	
Se			1.00	0.97	0.92	0.91	0.86	0.69	0.93	0.95	0.88	0.93	0.91	0.91	0.93	0.88	0.60	0.73	0.93	
Cd				1.00	0.91	0.92	0.87	0.77	0.93	0.95	0.91	0.95	0.95	0.93	0.95	0.87	0.65	0.71	0.93	
Fe					1.00	0.87	0.81	0.62	0.94	0.95	0.96	0.95	0.91	0.98	0.85	0.89	0.57	0.76	0.92	
Al						1.00	0.75	0.72	0.90	0.96	0.81	0.87	0.94	0.89	0.95	0.86	0.46	0.78	0.98	
Mn							1.00	0.64	0.86	0.83	0.81	0.86	0.75	0.79	0.78	0.83	0.59	0.64	0.80	
Ti								1.00	0.71	0.63	0.70	0.68	0.79	0.70	0.76	0.74	0.60	0.60	0.73	
Zn									1.00	0.96	0.90	0.92	0.90	0.94	0.91	0.96	0.50	0.78	0.95	
Pb										1.00	0.89	0.94	0.92	0.93	0.94	0.89	0.51	0.75	0.96	
Co											1.00	0.96	0.91	0.95	0.82	0.83	0.71	0.69	0.86	
Ni												1.00	0.91	0.93	0.89	0.84	0.74	0.72	0.89	
V													1.00	0.95	0.94	0.85	0.61	0.77	0.95	
Mo														1.00	0.87	0.90	0.58	0.79	0.93	
Ag															1.00	0.86	0.54	0.75	0.95	
Sb																1.00	0.40	0.78	0.94	
Cr																	1.00	0.45	0.47	
Ba																		1.00	0.83	
ΣREE																				1.00

Tableau SI-8: Spatial gradient ($[M]_{\text{maximum}}/[M]_{\text{minimum}}$) for each trace metal estimated from lichen samples.

Trace element	Spatial gradient
Pb	297.2
Cd	165.2
Ni	92.3
Sb	85.2
Zn	68.5
Cu	62.2
Co	38.8
Mo	37.5
Fe	33.8
Cr	31.9
As	29.7
Nd	19.3
Ag	16.3
Ti	13.1
Dy	12.6
V	12.0
Er	11.6
Se	10.4
Y	10.1
Hg	9.8
Ho	9.4
Mn	8.1
Yb	8.0
Sm	8.0
Pr	7.9
ΣREE	7.9
Ce	7.7
Al	7.6
Tb	7.0
La	6.8
Gd	6.2
Ba	4.0

Tableau SI-9: Comparison of baseline TE concentrations ($\mu\text{g/g dw}$) calculated from our regression-based approach and observed concentrations in pristine areas of northern Quebec and Nunavut.

	Chiarenzelli (2001)	Darnajoux <i>et al.</i> (2015)	This study
	<i>C. rangiferina</i> (n = 1)	<i>Peltigera sp.</i> (n = 103)	<i>C. rangiferina</i> (n = 114)
Cu	0.73	3.7 ± 1.1	10.93 ± 1.44
Se	N.A.		0.29 ± 0.02
Zn	15.0	51 ± 33	13.59 ± 2.14
Ni	2.55	0.8 ± 0.3	0.66 ± 0.17
Co	0.08	0.06 ± 0.03	0.08 ± 0.03
Cd	0.03	0.06 ± 0.02	0.21 ± 0.03
Pb		0.32 ± 0.12	2.05 ± 0.36
Ag	N.A.		0.097 ± 0.006
Sb	0.016		0.08 ± 0.03
Hg	N.A.		7.33 ± 0.66
As	0.22		0.38 ± 0.05
Cr	0.9	0.15 ± 0.04	N.A.
Ti		2 ± 1	4.16 ± 1.04
Ba	9.22		5.3 ± 0.2
Fe	150	54 ± 13	107.3 ± 22.3
Al		36 ± 12	83.6 ± 4.0
Mn		129 ± 64	6.44 ± 0.74
V	0.35	0.16 ± 0.05	0.12 ± 0.01
Mo	0.09	0.05 ± 0.01	0.09 ± 0.02
Y	0.05		0.031 ± 0.002
La	0.10		0.057 ± 0.003
Ce	0.20		0.101 ± 0.006
Pr	0.023		0.0116 ± 0.0006
Nd	0.088		0.044 ± 0.002
Sm	0.020		0.0087 ± 0.0004
Eu	N.A.		N.A.
Gd	0.011		0.0102 ± 0.0005
Tb	N.A.		0.0016 ± 0.0001
Dy	0.011		0.0059 ± 0.0003
Er	0.004		0.0036 ± 0.0002
Yb	0.005		0.0036 ± 0.0003

N.A.: Not applicable

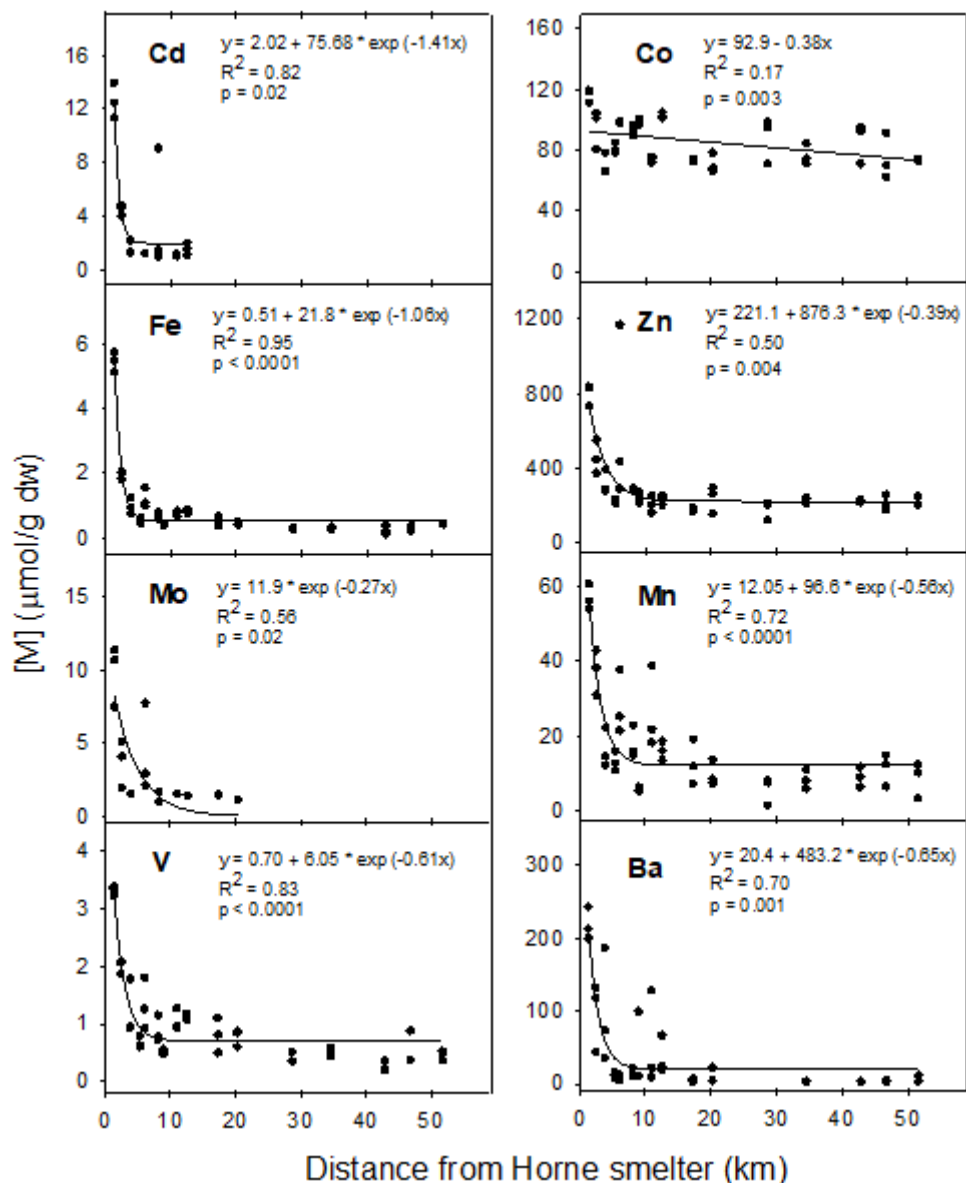


Figure SI-1: Relationship between concentration ($\mu\text{mol/g dw}$) of Cd (n = 18), Co (n = 48), Fe (n = 48), Zn (n = 48), Mo (n = 16), Mn (n = 48), V (n = 45) and Ba (n = 35) measured in PUF-PAS and the distance of deployed PAS from Horne smelter. Equation's coefficient of determination (R^2) and p-value (p) are given.

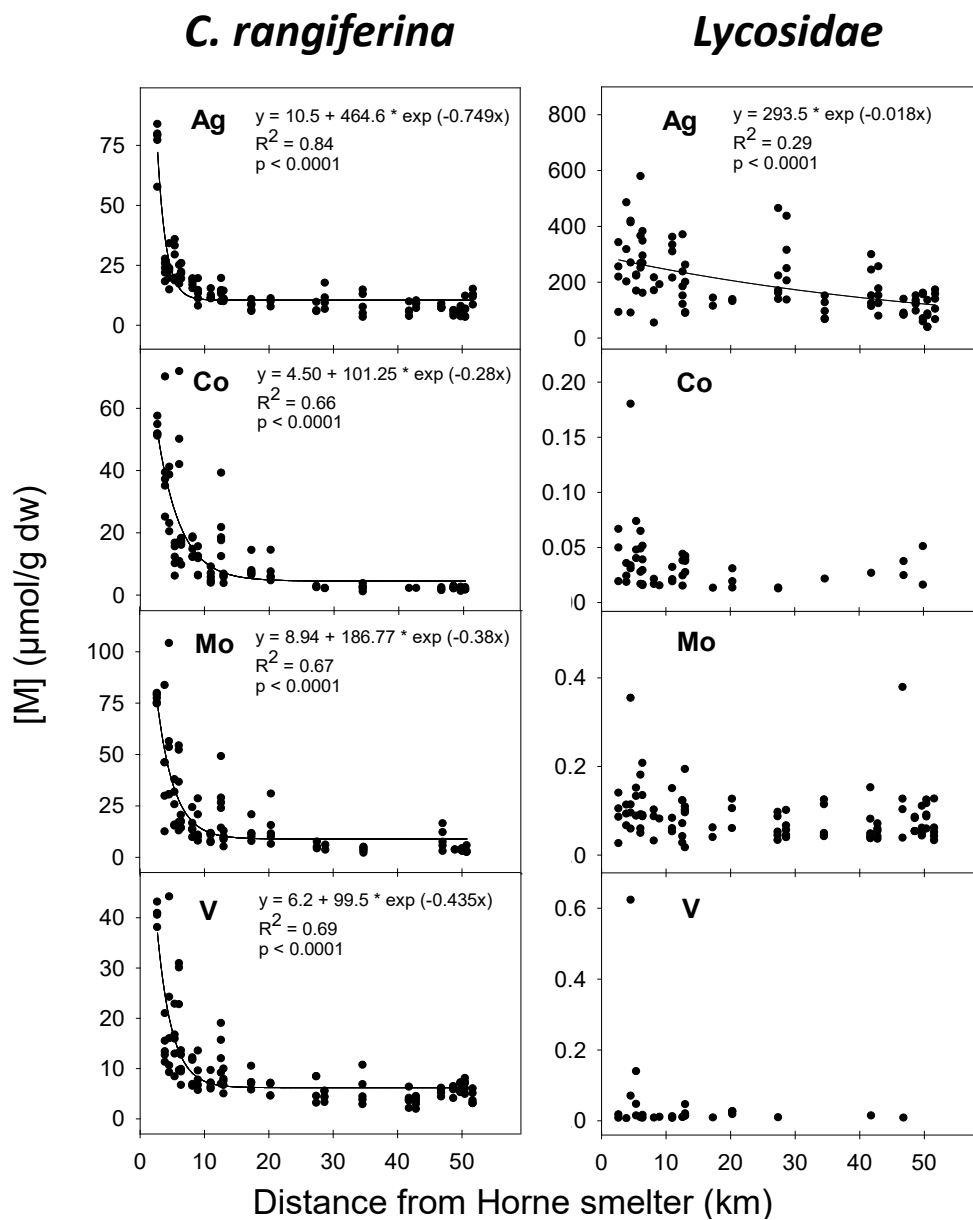


Figure SI-2: Relationship between concentration ($\mu\text{mol/g dw}$) of Ag, Co, Mo and V in biomonitor samples and the distance from Horne smelter. Measurements for lichens are in the left panels and for spiders in the right panels. Equation's coefficient of determination (R^2) and p-value (p) are given.

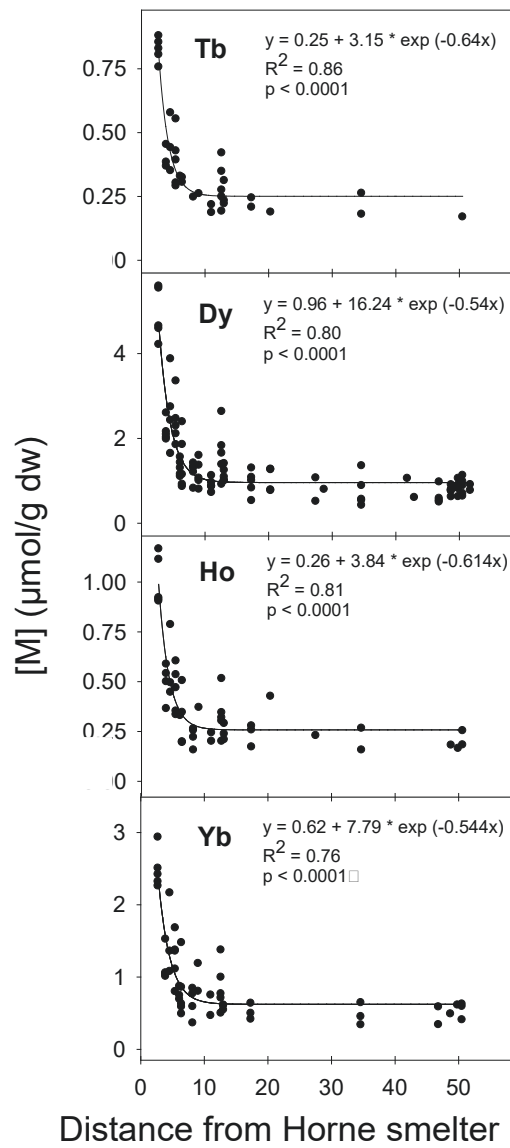


Figure SI-3: Relationship between concentration (μmol/g dw) of Tb (n = 37), Dy (n = 94), Ho (n = 48) and Yb (n = 54) in lichens samples and distance from Horne Smelter. Equation's coefficient of determination (R²) and p-value (p) are given.

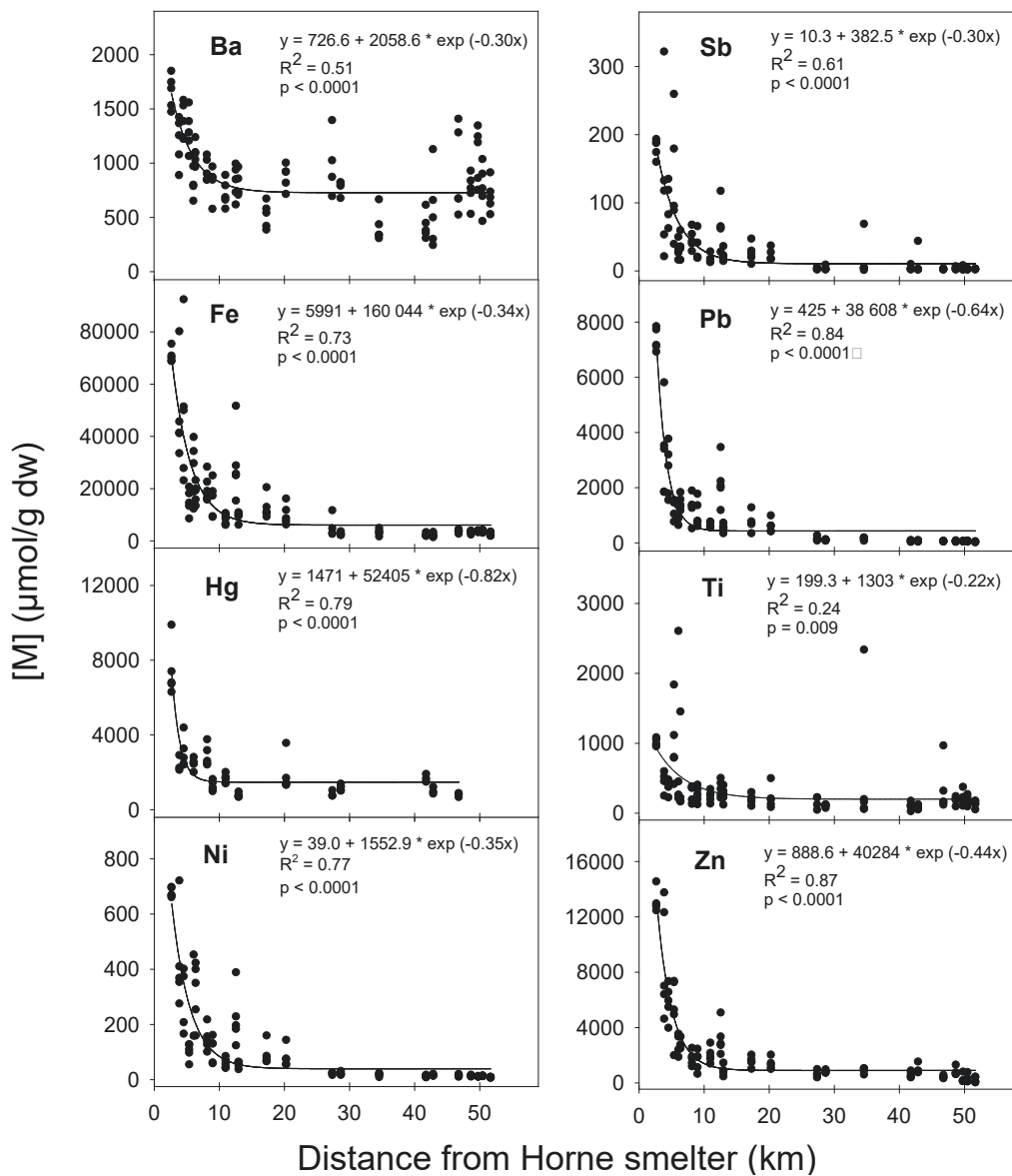


Figure SI-4: Relationship between concentration ($\mu\text{mol/g dw}$) of Ba ($n = 114$), Fe ($n = 114$), Hg ($n = 60$), Ni ($n = 110$), Sb ($n = 112$), Pb ($n = 114$), Ti ($n = 110$) and Zn ($n = 114$) in lichens samples and distance from Horne Smelter. Equation's coefficient of determination (R^2) and p-value (p) are given.

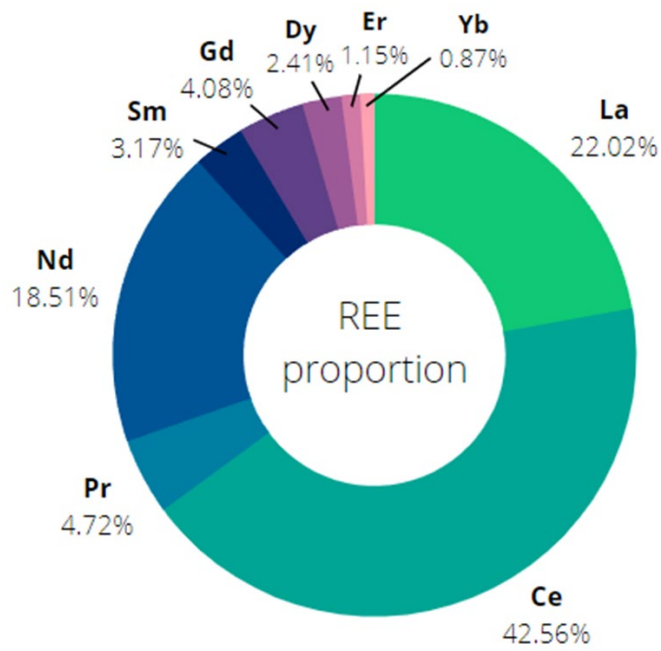


Figure SI-5: Relative proportion of each REE to the Σ REE in lichen samples (n = 114).

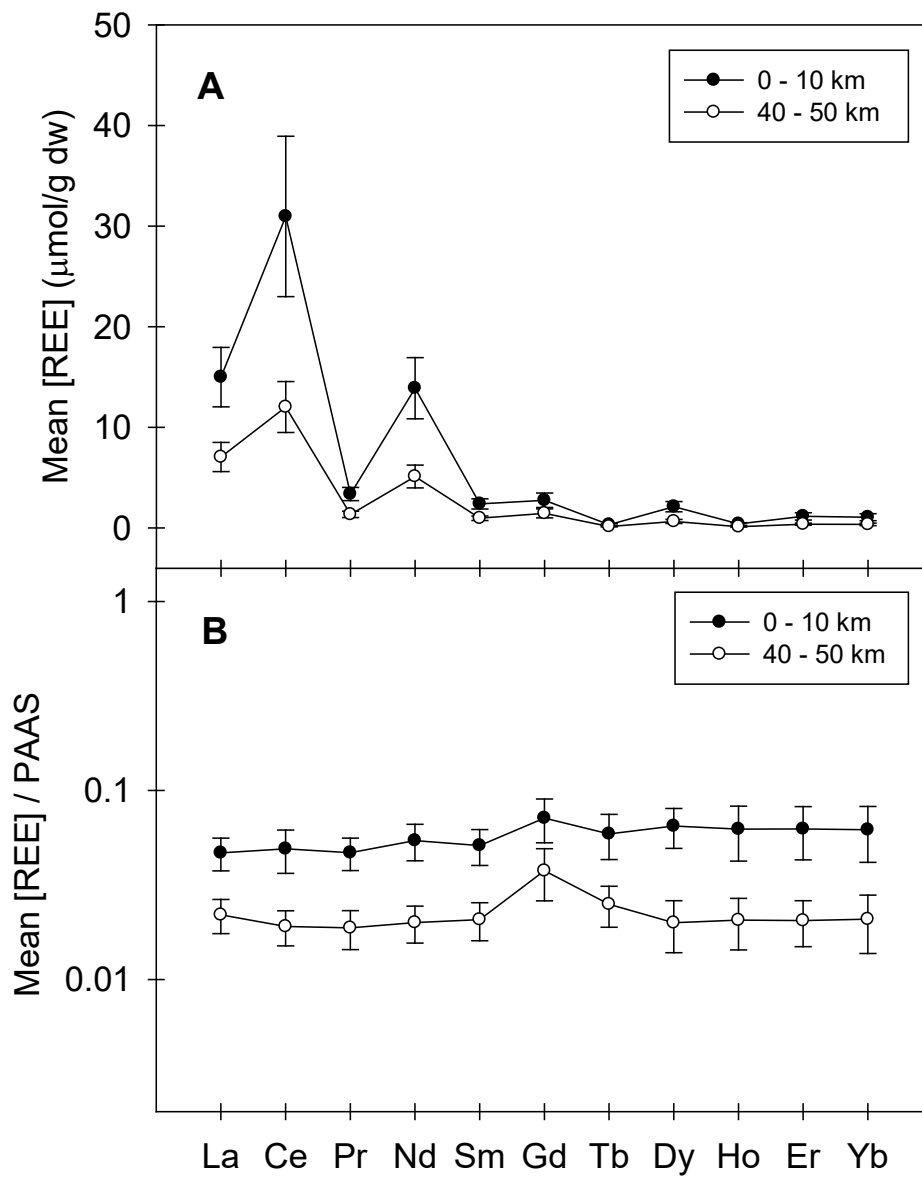


Figure SI-6: REE patterns in lichen samples. **A.** Mean REE concentrations in the vicinity of the Horne smelter versus further away. **B.** PAAS-normalized lichen concentration in the vicinity of the Horne smelter versus further away.

RÉFÉRENCES

- Adamska, E (2011). Lichen recolonization in the city of Toruń, *Ecological Questions*, 15: 119-125. doi:10.12775/v10090-011-0043-2.
- Adeel, M., Lee, J.Y., Zain, M., Rizwan, M., Nawab, A., Ahmad, M.A., Shafiq, M., Yi, H., Jilani, G., Javed, R., Horton, R., Rui, Y., Tsang, D.C.W., Xing, B. (2019). Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms. *Environment International*, 127: 785–800. doi:10.1016/j.envint.2019.03.022.
- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*, Springer, NY. doi:10.1007/978-0-387-21510-5.
- Aerts, R., Honnay, O., & Van Nieuwenhuysse, A. (2018). Biodiversity and human health: mechanisms and evidence of the positive health effects of diversity in nature and green spaces. *British Medical Bulletin*, 127(1): 5-22. doi:10.1093/bmb/ldy021.
- Agnan Y, Séjalon-Delmas N, Probst A. (2013). Comparing early twentieth century and present-day atmospheric pollution in SW France: a story of lichens. *Environmental Pollution*, 172: 139–48. doi:10.1016/j.envpol.2012.09.008.
- Agnan, Y., Séjalon-Delmas, N., & Probst, A. (2014). Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France. *Science of The Total Environment*, 487: 1-12. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.132.
- Ali, H. & Khan, E. (2017) Environmental chemistry in the twenty-first century, *Environmental Chemistry Letters*, 15(2): 329–346. doi:10.1007/s10311-016-0601-3.
- Ali, H., Khan, E. et Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019: 1-14. doi:10.1155/2019/6730305.
- Alpay, S., Veillette, J. J., Dixit, A. S. & Dixit, S. S. (2006). Regional and historical distributions of lake-water pH within a 100-km radius of the Horne smelter in Rouyn-Noranda, Québec, Canada, *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis*, 6: 179-186. doi:10.1144/1467-7873/05-097.
- Anders, E. & Grevesse, M. (1989). Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(1): 197–214. doi:10.1016/0016-7037(89)90286-x.
- Aschner, M. & Costa, L. (2017). Neurotoxicity of metals. *Advances in neurobiology*, 18. Springer, Cham. doi:10.1007/978-3-319-60189-2.
- Aubert, D., Stille, P. & Probst, A. (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3): 387-406. doi:10.1016/S0016-7037(00)00546-9.

Aubert, D., Le Roux, G., Krachler, M., Cheburkin, A., Kober, B., Shotyky, W. & Stille, P. (2006) Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): evidence from snow, lichens and mosses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11): 2815-2826. doi:10.1016/j.gca.2006.02.020.

Aviseo Conseil (2019). *Étude d'impacts économiques du secteur de la transformation du cuivre au Québec*, Récupéré de <https://bit.ly/3S6MXuA>.

Aznar, J.-C., Richer-Lafèche, M. & Cluis, D. (2008). Metal contamination in the lichen *Alectoria sarmentosa* near the copper smelter of Murdochville, Québec. *Environmental Pollution*, 156(1): 76-81. doi:10.1016/j.envpol.2007.12.037.

Balabanova, B., Stafilov, T., Šajn, R. & Baèeva, K. (2012). Characterisation of heavy metals in lichen species *Hypogymnia physodes* and *Evernia prunastri* due to biomonitoring of air pollution in the vicinity of copper mine. *International Journal of Environmental Research*, 6(3): 779–794. doi:10.22059/ijer.2012.549.

Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4): 1285-1303. doi:10.1016/j.gsf.2018.12.005.

Balistrieri, L. S. & Mebane, C. A. (2014). Predicting the toxicity of metal mixtures, *Science of the Total Environment* 466-467(1) : 788-799. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.034.

Bari, A., Rosso, A., Minciardi, M. R., Troiani, F., Piervittori, R. (2001). Analysis of heavy metals in atmospheric particulates in relation to their bioaccumulation in explanted *Pseudevernia furfuracea* thalli. *Environmental Monitoring and Assessment*, 69: 205-220. doi:10.1023/a:1010757924363.

Bargagli, R., Monaci, F., Borghini, F., Bravi, F., & Agnorelli, C. (2002). Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. *Environmental Pollution*, 116(2): 279–287. doi:10.1016/s0269-7491(01)00125-7.

Bargagli, R. (2016). Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury : A review, *Science of the Total Environment* 572 : 216-231. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.202.

Beamer, P.I., Sugeng, A.J., Kelly, M.D., Lothrop, N., Klimecki, W., Wilkinson, S.T., Loh, M. (2014). Use of dust fall filters as passive samplers for metal concentrations in air for communities near contaminated mine tailings. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6): 1275-81. doi:10.1039/c3em00626c.

Beeby, A. (2001). What do sentinels stand for? *Environmental Pollution*, 112(2): 285-298. doi:10.1016/S0269-7491(00)00038-5.

Bennet, J. P. (2008). Discrimination of lichen genera and species using element concentrations, *The lichenologist*, 40(2): 135-151. doi:10.1017/S0024282908007445.

Bi, X., Simoneit, B. R. T., Wang, Z., Wang, X., Sheng, G., & Fu, J. (2010). The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China. *Atmospheric Environment*, 44(35): 4440–4445. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.040.

Bilodeau, F., Sobanjo, O., Lemire, M., Landry, L. (2018). *Rapport de l'étude de biosurveillance menée à l'automne 2018 sur l'imprégnation au plomb, au cadmium et à l'arsenic des jeunes enfants du quartier Notre-Dame de Rouyn-Noranda*, Direction de santé publique de l'Abitibi-Témiscamingue, Québec. https://www.cisss-at.gouv.qc.ca/wp-content/uploads/2019/11/Rapport_final_biosurveillance_2018.pdf

Bilodeau, F., Bessette, S., Proulx, D., Bussière, P., Sobanjo, O., Landry, L. (2019). *Rapport de l'étude de biosurveillance menée à l'automne 2019 sur l'imprégnation à l'arsenic de la population du quartier Notre-Dame de Rouyn-Noranda*, Direction de santé publique de l'Abitibi-Témiscamingue, Québec. https://www.cisss-at.gouv.qc.ca/partage/BIOSURVEILLANCE/Rapport_biosurveillance_2019_F.pdf

Birmili, W., Allen, A. G., Bary, F., & Harrison, R. M. (2006). Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. *Environmental Science & Technology*, 40(4): 1144–1153. doi:10.1021/es0486925.

Bonham-Carter, G. F., Henderson, P.J., Kliza, D. A. & Kettles, I. M. (2006). Comparison of metal distributions in snow, peat, lakes and humus around a Cu smelter in western Québec, Canada, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6: 215-228. doi:10.1144/1467-7873/05-090.

Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P., Dixon, D.G. (2005). Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(3): 641–652. doi:10.1897/04-177r.1.

Boynnton, W. V. (1984). Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In P. Henderson (Ed.), *Rare earth element geochemistry. Developments in geochemistry*. 63–114. Amsterdam: Elsevier.

Brewer, A., Dror, I., & Berkowitz, B. (2022). Electronic waste as a source of rare earth element pollution: Leaching, transport in porous media, and the effects of nanoparticles. *Chemosphere*, 287: 132217, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.132217.

Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020) Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon*, 6(9). doi:10.1016/j.heliyon.2020.e04691.

Brodo, I. M., Sharnoff, S. D., Sharnoff, S., & Canadian Museum of Nature. (2001). *Lichens of North America*. New Haven: Yale University Press.

Brown, L., Rosabal, M., Sorais, M., Poirier, A., Widory, D., Verreault, J. (2019). Habitat use strategy influences the tissue signature of trace elements including rare earth elements in an urban-adapted omnivorous bird. *Environmental Research*, 168: 261–269. doi:10.1016/j.envres.2018.10.004.

Burger, J. & Gochfeld, M. (2009). Comparison of arsenic, cadmium, chromium, lead, manganese, mercury and selenium in feathers in bald eagle (*Haliaeetus leucocephalus*), and comparison with common eider (*Somateria mollissima*), glaucous-winged gull (*Larus glaucescens*), pigeon guillemot (*Cephus columba*), and tufted puffin (*Fratercula cirrhata*) from the Aleutian Chain of Alaska. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1-4): 357–367. doi:10.1007/s10661-008-0321-7.

- Cantrell, K.J. & Byrne, R. H. (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(3): 597-605. doi:10.1016/0016-7037(87)90072-x.
- Cao, S., Duan, X., Ma, Y., Zhao, X., Qin, Y., Liu, Y., Li, S., Zheng, B., Wei, F. (2017). Health benefit from decreasing exposure to heavy metals and metalloid after strict pollution control measures near a typical river basin area in China. *Chemosphere*, 184: 866–878. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.06.052.
- Cardon, P.-Y., Triffault-Bouchet, G., Caron, A., Rosabal, M., Fortin, C., Amyot, M. (2019). Toxicity and Subcellular Fractionation of Yttrium in Three Freshwater Organisms: *Daphnia magna*, *Chironomus riparius*, and *Oncorhynchus mykiss*. *ACS Omega*, 4: 13747-13755. doi:10.1021/acsomega.9b01238.
- Carignan, J. & Gariépy, C. (1995). Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4427-4433. doi:10.1016/0016-7037(95)00302-g.
- Carignan, J., Simonetti, A., & Gariépy, C. (2002). Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, 36(23): 3759–3766. doi:10.1016/s1352-2310(02)00294-7.
- Cecconi, E., Fortuna, L., Peplis, M., & Tretiach, M. (2020). Element accumulation performance of living and dead lichens in a large-scale transplant application. *Environmental Science and Pollution Research*, 28: 16214-16226. doi:10.1007/s11356-020-11797-7.
- Chaemfa, C., Barber, J.L., Kim, K.S., Harner, T. Jones, K.C. (2009). Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmospheric Environment*, 43(25): 3843–3849. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.05.020.
- Charalampides, G., Vatalis, K.I., Apostoplos, B., Ploutarch-Nikolas, B. (2015). Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24: 126-135. doi:10.1016/S2212-5671(15)00630-9.
- Charette, T., Rosabal, M., & Amyot, M. (2020). Mapping metal (Hg, As, Se), lipid and protein levels within fish muscular system in two fish species (Striped Bass and Northern Pike). *Chemosphere* 265. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.129036.
- Chen, Z., Ding, Y., Jiang, X., Duan, H., Ruan, X. Li, Z., Li, Y. (2022). Combination of UNMIX, PMF model and Pb-Zn-Cu isotopic compositions for quantitative source apportionment of heavy metals in suburban agricultural soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 234: 113369. doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113369.
- Chester, R., Murphym K. J. T., Linm F. J., Berrym A. S., Bradshaw, G. A., Corcoranm P. A. (1993) Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the ‘dry’ deposition mode. *Marine Chemistry* 42(2): 107-126. doi:10.1016/0304-4203(93)90241-f.
- Chetia, J., Gogoi, N., Gogoi, R., & Yasmin, F. (2021). Impact of heavy metals on physiological health of lichens growing in differently polluted areas of central Assam, North East India. *Plant Physiology Reports*, 26(2): 210–219. doi:10.1007/s40502-021-00575-3.

- Chiarenzelli, J., Aspler, L., Dunn, C., Cousens, B., Ozarko, D., & Powis, K. (2001). Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Applied Geochemistry*, *16*(2): 245–270. doi:10.1016/s0883-2927(00)00027-5.
- Chormare, R. & Kumar, M. A. (2022) Environmental health and risk assessment metrics with special mention to biotransfer, bioaccumulation and biomagnification of environmental pollutants. *Chemosphere*, *302*. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.134836.
- Chu, W. Y., Cai, S. J., Fu, Y. Y., Li, F. F., Xu, T., Qiu, H., & Xu, Q. S. (2014). The toxicity of cerium nitrate to *Elodea canadensis*: subcellular distribution, chemical forms and physiological effects. *Acta Physiologiae Plantarum*, *36*(9): 2491-2499. doi:10.1007/s11738-014-1622-9.
- Ciężka, M. M., Górka, M., Trzyna, A., Modelska, M., Łubek, A., Widory, D. (2022) The multi-isotope biogeochemistry (S, C, N and Pb) of *Hypogymnia physodes* lichens: air quality approach in the Świętokrzyski National Park, Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, *19*: 1-23. doi:10.1080/10256016.2022.2110591.
- Cloqueta, C., Carignan, J., Libourel, G. (2006). Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, *40*: 574-587. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.09.073.
- Conti, M. E. & Cecchetti, G. (2001). Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environmental Pollution*, *114*(3): 471-492. doi:10.1016/s0269-7491(00)00224-4.
- Crouse, D. L., Pinault, L., Balram, A., Brauer, M., Burnett, R. T., Martin, R. V., van Donkelaar, A. Villeneuve, P. J. & Weichenthal, S. (2019). Complex relationships between greenness, air pollution, and mortality in a population-based Canadian cohort. *Environment International*, *128*: 292–300. doi:10.1016/j.envint.2019.04.047.
- Csavina, J., Landázuli, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B. Conant, W., Sáez, A. E., Betterton, E. A. (2011). Metal and metalloid contaminants in atmospheric aerosols from mining operations. *Water, Air, & Soil Pollution*, *221*: 145-157. doi:10.1007/s11270-011-0777-x.
- Csavina, J., Field, J. Taylor, M. P., Gao, S., Landázuli, A., Betterton, E. A., Sáez, A. E. (2012). A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment*, *433*: 58–73. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.013.
- Csavina, J., Taylor, M. P., Félix, O., Rine, K.P., Sáez, A.E., Betterton, E.A. (2014) Size-resolved dust and aerosol contaminants associated with copper and lead smelting emissions: implications for emission management and human health. *Science of the Total Environment*, *493* : 750-756. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.031.
- Cullen, W. R. & Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical reviews*, *89*(4): 713-764. doi:10.1021/cr00094a002.
- Dang, H. D., Wang, W., Winkler, G., Chatzis, A. (2023) Rare earth element uptake mechanisms in plankton in the Estuary and Gulf of St. Lawrence. *Science of the Total Environment*, *860*: 160394. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.160394.

Darnajoux, R., Lutzoni, F., Miadlikowska, J. & Bellenger, J.-P. (2015) Determination of elemental baseline using peltigeralean lichens from Northeastern Canada (Québec): Initial data collection for long term monitoring of the impact of global climate change on boreal and subarctic area in Canada. *Science of the Total Environment*, 533: 1-7. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.030.

Diener, A., & Mudu, P. (2021). How can vegetation protect us from air pollution? A critical review on green spaces' mitigation abilities for air-borne particles from a public health perspective - with implications for urban planning. *Science of The Total Environment*, 796: 148605. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.1486.

Dinis, L., Bégin, C., Savard, M. M., & Parent, M. (2021). Impacts of smelter atmospheric emissions on forest nutrient cycles: Evidence from soils and tree rings. *Science of The Total Environment*, 751: 141427. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141427.

Dostal, J. (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, 6(3): 34. doi:10.3390/resources6030034.

Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, P., Hicks, B. B., Miller, J. M., Prospero, J. M., Arimoto, R., Church, T. M., Ellis, W., Galloway, J. N., Hansen, L., Jickells, T. D., Knap, A. H., Reinhardt, K. H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J. J., Tsunogai, S., Wollast, R. & Zhou M. (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5(3): 193-259. doi:10.1029/91gb01778.

Dumat, C., Chiquet, A., Goody, D., Aubry, E., Morin, G., Juillot, F. & Benedetti, M.F. (2001). Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions, *Bulletin de la Société Géologique de France*, 172: 539-548. doi:10.2113/172.5.539.

Dupont, J. (2004). *La problématique des lacs acides au Québec*, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, envirodoq no ENV/2004/0151, collection no QE/145, 18 p.

Dunn, C., Hoffman, E. (1986). Multi-element study of vegetation from a zone of rare-earth rich allanite and apatite in northern Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, 1(3): 375-381. doi:10.1016/0883-2927(86)90022-3.

Environment and Climate Change Canada (ECCC). (2019). *Station Results - Historical Data*. https://climate.weather.gc.ca/historical_data/search_historic_data_stations_e.html?searchType=stnName&timeframe=1&txtStationName=Rouyn&searchMethod=contains&optLimit=yearRange&StartYear=1840&EndYear=2021&Year=2021&Month=8&Day=8&selRowPerPage=2

Environnement Canada (2021). *Inventaire national des rejets de polluants* [En ligne] Consulté le 25 novembre 2022. <https://www.canada.ca/fr/services/environnement/pollution-gestion-dechets/inventaire-national-rejets-polluants.html>

Ettler, V. (2016). Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review. *Applied Geochemistry*, 64: 56–74. doi:10.1016/j.apgeochem.2015.09.020.

Evans, C. A. & Hutchinson, T. C. (1996) Mercury accumulation in transplanted moss and lichens at high elevation sites in Quebec, *Water, Air and Soil Pollution*, 90: 475-488. doi:10.1007/bf00282663.

Expósito, Joana R. & Barreno, Eva & Catalá, Myriam. (2019). Biological Strategies of Lichen Symbionts to the Toxicity of Lead (Pb). In: Gupta, D., Chatterjee, S., Walther, C. (eds) *Lead in Plants and the Environment. Radionuclides and Heavy Metals in the Environment*. Springer, Cham. doi:10.1007/978-3-030-21638-2_9.

Fabiszewski & Szczepanska (2010). Ecological indicator values of some lichen species noted in Poland, *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, 79(4): 305-313, doi:10.5586/asbp.2010.038.

Félix, O. I., Csavina, J., Field, J., Rine, K. P., Sáez, A. E., & Betterton, E. A. (2015). Use of lead isotopes to identify sources of metal and metalloid contaminants in atmospheric aerosol from mining operations. *Chemosphere*, 122: 219-226. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.11.057.

Fernandez, C., Labanowski, J., Cambier, P., Jongmans, A. G. & Van Oort, F. (2007). Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management - Zn and Pb distributions in soil profiles, *European Journal of Soil Science*, 58(3): 547-559. doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00827.x.

Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Garcia-Orellana, I. Nava, S. (2012). Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. *Atmospheric Environment*, 61: 507-517. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.08.003.

Fonderie Horne (2020). *Bulletin annuel développement durable : 2019* [En ligne] 16 pages. <https://www.fonderiehorne.ca/fr/publications/Publications/Bulletin%20d%C3%A9veloppement%20durable%202019.pdf>

Fortoul, T.I., Saldivar, O.L., Espejel-Maya, G., Bazarro, N.P., Mussali-Galante, P., Avila-Casado, M.C., Colin-Barenque, L. & Avila-Costa, M.R. (2005). Inhalation of cadmium, lead or its mixture: Effects on the bronchiolar structure and its relation with metal tissue concentrations. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 19: 329-334. doi:10.1016/j.etap.2004.08.007.

Francová, A., Chrastný, V., Šillerová, H., Vítková, M., Kocourková, J., & Komárek, M. (2017). Evaluating the suitability of different environmental samples for tracing atmospheric pollution in industrial areas. *Environmental Pollution*, 220: 286-297. doi:10.1016/j.envpol.2016.09.062.

Fry, K.L., Wheeler, C.A., Gillings, M.M., Flegal, A.R., Taylor, M.P. (2020). Anthropogenic contamination of residential environments from smelter As, Cu and Pb emissions: implications for human health. *Environmental Pollution*, 262: 114235. doi:10.1016/j.envpol.2020.114235.

Gaga, E. O., Harner, T., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., Evans, G., Jeong, C-H., Halappanavar, S., Jariyasopit, N., Su, Y. (2019). Polyurethane Foam (PUF) Disk Samplers for Measuring Trace Metals in Ambient Air. *Environmental Science & Technology Letters*, 6: 545-550. doi:10.1021/acs.estlett.9b00420.

Gagné, D. (2009). *Suivi de la surveillance environnementale dans le quartier Notre-Dame à Rouyn-Noranda – Période 1991 à 2008*, Agence de la santé et des services sociaux de l’Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, 64 p.

- Gagnon, A., Fenton, N.J., Sirois, P. & Boucher, J.-F. (2021). Plant Community Diversity at Two Reclaimed Mine Tailing Storage Facilities in Québec, Canada. *Land*, 10: 1191. doi:10.3390/land10111191.
- Gao, S., Luo, T.-C., Zhang, B.-R., Zhang, H.-F., Han, Y.-W., Hu, Y.-K. & Zhao, Z.-D. (1998). Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(11): 1959–1975. doi:10.1016/S0016-7037(98)00121-5.
- Gonzalez, V., Vignati, D. A. L., Leyval, C., & Giamberini, L. (2014). Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environment International*, 71: 148-157. doi:10.1016/j.envint.2014.06.019.
- Grodzinska, K., Godzik, B. & Bieńkowski, P. (1999). *Cladina stellaris* (Opiz) Brodo as a bioindicator of atmospheric deposition on the Kola Peninsula, Russia. *Polar Research*, 18(1): 105-110. doi:10.3402/polar.v18i1.6560.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A. & Korotev, R. L. (1984). The “North American shale composite”; its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(12): 2469–2482. doi:10.1016/0016-7037(84)90298-9.
- Gupta, N., Dwivedi, S. K., & Upreti, D. K. (2020). Estimation of physiological responses using two growth forms of lichens around coal-based Tanda thermal power plant, Ambedkar Nagar district of Uttar Pradesh, India. *Current Research in Environmental & Applied Mycology*, 10(1): 131–141. doi:10.5943/cream/10/1/14.
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., & Sanganyado, E. (2018). Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, 636: 299–313. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.235.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3(4): 614–635. doi:10.3390/resources3040614.
- Harmens, H., Norris, D. A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J. A., Frolova, M., Frontasyeva, M., González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, Zechmeister, H. G. (2010). Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution*, 158(10): 3144–3156. doi:10.1016/j.envpol.2010.06.039.
- Hauck, M. & Huneck, S. (2007). Lichen substances affect metal adsorption in *Hypogymnia physodes*, *Journal of Chemical Ecology*, 33(1): 219-223. doi:10.1007/s10886-006-9225-6.
- Hayward, S.J., Gouin, T. & Wania, F. (2010). Comparison of four active and passive sampling technique for Pesticides in Air. *Environmental Science and Technology*, 44(9): 3410-3416, doi:10.1021/es902512h.

Heikens, A., Peijnenburg, W. J. G. M., & Hendriks, A. J. (2001). Bioaccumulation of heavy metals in terrestrial invertebrates. *Environmental Pollution*, 113: 385–393. doi:10.1016/S0269-7491(00)00179-2.

Henderson, P. (1984). *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam: Elsevier.

Herkert, N. J., Spak, S. N., Smith, A., Schuster, J. K., Harner, T., Martinez, A. & Hornbuckle, K. C. (2018). Calibration and evaluation of PUF-PAS sampling rates across the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20: 210–219. doi:10.1039/c7em00360a.

Hissler, C., Stille, P., Krein, A., Geagea, M. L., Perrone, T., Probst, J. L., Hoffmann, L. (2008). Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen *Xanthoria parietina*. *Science of the Total Environment*, 405(1-3): 338-344. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.05.029.

Hou, X., Parent, M., Savard, M.M., Tassé, N., Bégin, C. & Marion, J. (2006). Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction : tracing soil contamination near a copper smelter, *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis*, 6: 229-236. doi:10.1144/1467-7873/05-092.

Hurd, L. E., Mellinger, M. V., Wolf, L. L. & McNaughton, S. J. (1971). Stability and diversity at three trophic levels in terrestrial successional ecosystems. *Science*, 173: 1134-1136. doi:10.1126/science.173.4002.1134.

Itaya, Y., Kuninishi, K., Hashimoto, Y. (2022). Arsenic, selenium, and chromium speciation in fly ash. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 24: 250-258. doi:10.1007/s10163-021-01316-2.

Jeran, Z., Mrak, T., Jaćimović, R., Batič, F., Kastelec, D., Mavsar, R., & Simončič, P. (2007). Epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric pollution in Slovenian forests. *Environmental Pollution*, 146(2): 324–331. doi:10.1016/j.envpol.2006.03.032.

Jordens, A., Cheng, Y. P., Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41: 97-114. doi:10.1016/j.mineng.2012.10.017.

Jung, C. S., Lee, S. B., Jung, M. P., Lee, J. H., Lee, S., & Lee, S. H. (2005). Accumulated heavy metal content in Wolf Spider, *Pardosa astrigera* (Araneae: Lycosidae), as a bioindicator of exposure. *Journal of Asia-Pacific Entomology*, 8: 185–192.

Jung, M. P., Lee, J. H. (2012). Bioaccumulation of heavy metals in the wolf spider, *Pardosa astrigera* L. Koch (Araneae: Lycosidae). *Environmental Monitoring and Assessment* 184: 1773–1779. doi:10.1007/s10661-011-2077-8.

Keddy, P.A. (1991). *Biological monitoring and ecological prediction: from nature reserve management to national state of the environment indicators*. In: Goldsmith, F.B. (Ed.) *Monitoring for Conservation and Ecology*. Chapman and Hall, London. pp. 249–267.

Kenkel, N. C. (1986). Structure and dynamics of jack pine stands near Elk Lake, Ontario: a multivariate approach. *Canadian Journal of Botany* 64: 486-497. doi:10.1139/b86-063

Kessler-Nadeau, M. E. (2021). *Contamination atmosphérique en éléments traces au sein de tourbières ombrotrophes situées à proximité d'une fonderie de cuivre* (Mémoire de maîtrise). Université de Montréal. Récupéré de <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/26493>

Kettles, I. M. (2005) Metal distribution in peat hummocks and hollows within 100 km of the copper smelter, Rouyn-Noranda, Quebec, *Geological Survey of Canada, Bulletin 584*, 25 p.

Khaliq, A., Rhamdhani, M.A., Brooks, G., Masood, S. (2014). Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. *Resources*, 3(1):152-179. doi:10.3390/resources3010152.

Khan, A.M., Bakar, N.K.A., Bakar, A.F.A. & Ashraf, M.A. (2017). Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 22764–22789. doi:10.1007/s11356-016-7427-1.

Kliza, D. A., Bonham-Carter, G. F. & Zdanowicz, C. (2005). Geochemistry of snow around the copper smelter at Rouyn-Noranda, Quebec : comparison of 1998 and 2001 surveys, *Geological Survey of Canada, Bulletin 584*, 25 p.

Kłós, A., Rajfur, M., Šrámek, I., & Waclawek, M. (2011). Use of Lichen and Moss in Assessment of Forest Contamination with Heavy Metals in Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic). *Water, Air, & Soil Pollution*, 222(1-4): 367–376. doi:10.1007/s11270-011-0830-9.

Koivula, M. J., & Eeva, T. (2010). Metal-related oxidative stress in birds. *Environmental Pollution*, 158(7): 2359–2370. doi:10.1016/j.envpol.2010.03.013.

Koponen, S. (1987). Communities of ground-living spiders in six habitats on a mountain in Quebec, Canada. *Ecography*, 10(4): 278–285. doi:10.1111/j.1600-0587.1987.tb00769.x.

Knight, R. D., & Henderson, P. J. (2005). Characterization of smelter dust from the mineral fraction of humus collected around Rouyn-Noranda, Quebec, *Geological Survey of Canada, Bulletin 584*, 23 p.

Knight, R. D., & Henderson, P. J. (2006). Smelter dust in humus around Rouyn-Noranda, Québec. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3): 203–214. doi:10.1144/1467-7873/05-087.

Kulaksiz, S. & Bau, M. (2013). Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362: 43–50. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.033.

Kumar, A., Holuszko, M. & Espinosa, D. (2017). E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 122: 32–42. doi:10.1016/j.resconrec.2017.01.018.

- Lanier-Christensen, C. (2015). Tainted earth: Smelters, public health, and the environment. *Global Public Health*, 10(2): 275-277. doi:10.1080/17441692.2014.986160.
- Larsen, K.J., Brewer, S.R., Taylor, D.H. (1994). Differential accumulation of heavy metals by web spiders and ground spiders in an old-field. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13: 503-508. doi:10.1002/etc.5620130321.
- Leyval, C., Turnau, K. & Haselwandter, K. (1997). Effect of heavy metal pollution on mycorrhizal colonization and function: Physiological, ecological and applied aspects. *Mycorrhiza*, 7: 139–153. doi:10.1007/s005720050174.
- Li, Q., Yang, K., Li, J., Zeng, X., Yu, Z. & Zhang, G. (2018). An assessment of polyurethane foam passive samplers for atmospheric metals compared with active samplers. *Environmental Pollution*, 236: 498-504. doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.043.
- Lisowska, M. (2011). Lichen recolonisation in an urban-industrial area of southern Poland as a result of air quality improvement, *Environmental Monitoring and Assessment*, 179(1-4): 177-190. doi: 10.1007/s10661-010-1727-6.
- Loppi, S., Nelli, L., Ancora, S., & Bargagli, R. (1997). Passive monitoring of trace elements by means of tree leaves, epiphytic lichens and bark substrate, *Environmental Monitoring and Assessment*, 45(1): 81-88. doi:10.1023/a:1005770126624.
- Loppi, S., Putorti, E., Pirintsos, S., De Dominicis, V., (2000). Accumulation of heavy metals in epiphytic lichens near a municipal solid waste incinerator (Central Italy). *Environmental Monitoring and Assessment* 61: 361-371. doi:10.1023/A:1006117731936.
- Luo, X.-S., Xue, Y., Wang, Y.-L., Cang, L., Xu, B., & Ding, J. (2015). Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles. *Chemosphere*, 127: 152–157. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.00.048.
- MacMillan, G. A., Chételat, J., Heath, J. P., Mickpegak, R., & Amyot, M. (2017). Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19(10): 1336–1345. doi:10.1039/c7em00082k.
- Markert, B., Breure, A. M., Zechmeister, H.G. (2003) *Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications*. Kidlington: Elsevier.
- Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadalo, J., Domingo, J.L., (2008). Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere* 70(9): 1637-1643. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.076.
- Marginson, H., MacMillan, G. A., Grant, E., Gérin-Lajoie, J. & Amyot, M. (2023). Rare earth element bioaccumulation and cerium anomalies in biota from the Eastern Canadian subarctic (Nunavik). *Science of the Total Environment*, 879: 163024. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.163024.

McDonald, J.W., Ghio, A.J., Sheehan, C.E., Bernhardt, P.F., Roggli, V.L. (1995). Rare earth (cerium oxide) pneumoconiosis: analytical scanning electron microscopy and literature review. *Modern Pathology*, 8(8): 859–865.

McDonough, W. F. & Sun, S.-S. (1995). The composition of the earth. *Chemical Geology*, 120(3-4): 223–253. doi:10.1016/0009-2541(94)00140-4.

McMullin, R. T. & Rapai, S. B. (2020) A review of reindeer lichen (*Cladonia* subgenus *Cladina*) linear growth rates, *Rangifer*, 40(1): 15-26. doi:10.7557/2.40.1.4636.

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Changements Climatiques (MDDELCC). (2018). Orientations et références techniques pour la deuxième attestation d'assainissement – Fonderie de cuivre, 57 pages. Récupéré de : <http://www.environnement.gouv.qc.ca/programmes/prri/orientations-ref-tech-fonderie-cuivre.pdf>

Merten, D. & Büchel, G. (2004). Determination of Rare Earth Elements in Acid Mine Drainage by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Microchimica Acta*, 148: 163–170. doi:10.1007/s00604-004-0260-0.

Migaszewski, Z. & Gałuszka, A. (2015). The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45: 429-471. doi:10.1080/10643389.2013.866622.

Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8: 199–216. doi:10.1007/s10311-010-0297-8.

Namias, J. (2013). The future of electronic waste recycling in the United States: Obstacles and domestic solutions, [Mémoire non publié], https://www.allgreenrecycling.com/wp-content/uploads/2016/11/Namias_Thesis_07-08-1312.pdf

Nappi, A., Drapeau, P. & Leduc, A. (2015). How important is dead wood for woodpeckers foraging in eastern North American boreal forests? *Forest Ecology and Management*, 346: 10–21. doi:10.1016/j.foreco.2015.02.028.

Navrátil, T. & Minařík, L. (2002) *Trace elements and contaminants, in Earth's system : history and natural variability*, Eolss Publishers, Oxford

Nieminen, T., Derome, J., Helmisaari, H. S. (1999). Interactions between precipitation and Scots pine canopies along a heavy-metal pollution gradient. *Environmental Pollution*, 106: 129–137. doi:10.1016/S0269-7491(99)00050-0.

Nimis, P.L., Scheidegger, C., Wolseley, P.A. (2002). *Monitoring with Lichens*, NATO Science Series (Series IV: Earth and Environmental Sciences), Vol. 7, Springer, Dordrecht

Norouzi, S., Khademi, H., Ayoubi, S., Cano, A. F., Acosta, J. A. (2017). Seasonal and spatial variations in dust deposition rate and concentrations of dust-borne heavy metals, a case study from Isfahan, central Iran. *Atmospheric Pollution Research*, 8(4): 686-699. doi:10.1016/j.apr.2016.12.015.

- Nriagu, J. O. & Pacyna, J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, 333: 134-139. doi:10.1038/333134a0.
- Nyffeler, M. & Benz, G. (1988). Feeding ecology and predatory importance of wolf spiders (*Pardosa* spp.) (Araneae, Lycosidae) in winter wheat field. *Journal of Applied Entomology*, 106(1-5): 123-134. doi:10.1111/j.1439-0418.1988.tb00575.x.
- Pairon, J. C., Roos, F. & Sebastien, P. (1995). Biopersistence of cerium in the human respiratory tract and ultrastructural findings. *American Journal of Industrial Medicine*, 27: 349–358. doi:10.1002/ajim.4700270304.
- Paoli, L., Guttová, A., Grassi, A., Lackovičová, A., Senko, D., Sorbo, S., Basile, A. & Loppi, S. (2015). Ecophysiological and ultrastructural effects of dust pollution in lichens exposed around a cement plant (SW Slovakia). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(20): 15891-15902. doi:10.1007/s11356-015-4807-x.
- Paoli, L., Vannini, A., Monaci, F., Loppi, S. (2018). Competition between heavy metal ions for binding sites in lichens: Implications for biomonitoring studies. *Chemosphere*, 199: 655-660. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.066.
- Parviainen, A., Casares-Porcel, M., Marchesi, C., & Garrido, C. J. (2019). Lichens as a spatial record of metal air pollution in the industrialized city of Huelva (SW Spain). *Environmental Pollution*, 253: 918-929. doi:10.1016/j.envpol.2019.07.086.
- Pasquet, C., Le Monier, P., Monna, F., Durllet, C., Brigaud, B., Losno, R., Chateau, C., Laporte-Magoni, C., Gunkel-Grillon, P. (2016). Impact of nickel mining in New Caledonia assessed by compositional data analysis of lichens. *SpringerPlus*, 5(2022). doi:10.1186/s40064-016-3681-4.
- Piarulli, S., Hansen, B. H., Ciesielski, T., Zocher, A. L., Malzahn, A., Olsvik, P. A., Sonne, C., Nordtug, T., Jenssen, B. M., Booth, A. M., & Farkas, J. (2021). Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: Current knowledge and research gaps. *Environmental Pollution*, 291: 118230. doi:10.1016/j.envpol.2021.118230.
- Picone, M., Distefano, G. G., Corami, F., Franzoi, P., Bristol, S. R., Basso, M., Panzarin, L., Ghirardini, A. V. (2022) Occurrence of rare earth elements in fledgelings of *Thalasseus sandvicensis*. *Environmental Research*, 204(B): 112152. doi:10.1016/j.envres.2021.112152.
- Polis, G. A. & Strong, D. R. (1996). Food web complexity and community dynamics. *American Naturalist*, 147: 813-846. doi:10.1086/285880.
- Ponton, D. E. , Baillargeon, C. & Amyot, M. (2018). *Évaluation de la biodiversité benthique et de la contamination récente en éléments traces dans la réserve de la biodiversité des Lacs-Vaudray-Joannès, Rouyn-Noranda, Québec*, Rapport présenté au MELCCFP, Québec.
- Pourmand, A., Dauphas, N., & Ireland, T. J. (2012). A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*, 291 : 38-54. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.08.011.

- Puckett, K. J. (1976). The effect of heavy metals on some aspects of lichen physiology. *Canadian Journal of Botany*, 54(23), 2695–2703. doi:10.1139/b76-290
- Rajapaksha, R. M., Tobor-Kapłon, M. A., & Bååth, E. (2004). Metal toxicity affects fungal and bacterial activities in soil differently. *Applied and environmental microbiology*, 70(5): 2966–2973. doi:10.1128/aem.70.5.2966-2973.2004.
- Rauch, J. N., & Pacyna, J. M. (2009). Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2). doi:10.1029/2008gb003376.
- Rebele, F., Surma, A., Kuznik, C., Bornkamm, R. & Brej, T. (1993). Heavy metal contamination of spontaneous vegetation and soil around the copper smelter “Legnica”. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, 62(1-2): 53-57. doi:10.5586/asbp.1993.010.
- Redling, K. (2006). Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry [Dissertation doctorale, Ludwig-Maximilian University of Munich]. https://edoc.ub.uni-muenchen.de/5936/1/Redling_Kerstin.pdf
- Richardson, D. H. S. (1995) Metal Uptake in Lichens. *Symbiosis*, 18: 119-127.
- Rim, K. T., Koo, K. H. & Park, J. S. (2013). Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. *Safety and Health at Work*, 4(1): 12-26. doi:10.5491/shaw.2013.4.1.12.
- Rola, K., Latkowska, E., Kurdziel, B. M., & Osyczka, P. (2019). Heavy metal tolerance in pioneer lichens inhabiting heavily polluted sites. *Science of total Environment*, 679: 260–269. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.002.
- Rosabal, M., Hare, L., & Campbell, P. G. C. (2012). Subcellular metal partitioning in larvae of the insect *Chaoborus* collected along an environmental metal exposure gradient (Cd, Cu, Ni and Zn). *Aquatic Toxicology*, 120-121: 67–78. doi:10.1016/j.aquatox.2012.05.001.
- Rusu, A.M., Jones, G.C., Chimonides, P.D.J., Purvis, O.W. (2006). Biomonitoring using the lichen *Hypogymnia physodes* and bark samples near Zlatna, Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant. *Environmental Pollution*, 143: 81-88. doi:10.1016/j.envpol.2005.11.002.
- Sakata, K., Takahashi, Y., Takano, S., Matsuki, A., Sakaguchi, A., & Tanimoto, H. (2021). First X-ray Spectroscopic Observations of Atmospheric Titanium Species: Size Dependence and the Emission Source. *Environmental Science & Technology*, 55(16): 10975–10986. doi:10.1021/acs.est.1c02000.
- Salemaa, M., Derome, J., Helmisääri, H., Nieminen, T., & Vanhamajamaa, I. (2004). Element accumulation in boreal bryophytes, lichens and vascular plants exposed to heavy metal and sulfur deposition in Finland. *Science of The Total Environment*, 324(1-3): 141–160. doi:10.1016/j.scitotenv.2003.10.025.

- Samuel, V., St-Armand, M. & Arcouette, J. (1989). Design of the gas cooling and cleaning section of the Horne acid plant. *Process Gas Handling and Cleaning*, Pergamon Press, New-York, 65-77.
- Sánchez de la Campa, A. M., Sánchez-Rodas, D., González Castanedo, Y., & de la Rosa, J. D. (2015). Geochemical anomalies of toxic elements and arsenic speciation in airborne particles from Cu mining and smelting activities: Influence on air quality. *Journal of Hazardous Materials*, 291: 18–27. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.02.058.
- Sawvela, E. J., Willis, R., West, R. R., Casuccio, G. S., Norris, G., Kumar, N., Hammond, D. & Peters, T. M. (2015). Passive sampling to capture the spatial variability of coarse particles by composition in Cleveland, OH. *Atmospheric Environment*, 105: 61-69. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.01.030.
- Schram, L. J., Wagner, C., McMullin, R. T., & Anand, M. (2015). Lichen communities along a pollution gradient 40 years after decommissioning of a Cu-Ni smelter. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(12): 9323–9331. doi:10.1007/s11356-015-4088-4.
- Singh, N., Kumar, A., Gupta, V.K., Sharma, B. (2018). Biochemical and molecular bases of lead-induced toxicity in mammalian systems and possible mitigations. *Chemical Research in Toxicology*, 31(10): 1009–1021. doi:10.1021/acs.chemrestox.8b00193.
- Spickova, J., Navratil, T., Rohovec, J., Mihaljevic, M., Kubinova, P., Minarik, L. (2010). Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 10(8): 383–390. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.01.036.
- Song, Q., & Li, J. (2014). Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in China: A systematic review. *Waste Management*, 34(12): 2587–2594. doi:10.1016/j.wasman.2014.08.012.
- Sorooshian, A., Csavina, J., Shingler, T., Dey, S., Brechtel, F. J., Sáez, A. E., & Betterton, E. A. (2012). Hygroscopic and Chemical Properties of Aerosols Collected near a Copper Smelter: Implications for Public and Environmental Health. *Environmental Science & Technology*, 46(17): 9473–9480. doi:10.1021/es302275k.
- Stafilov, T., Sajn, R., Pancevski, Z., Boev, B., Frontasyeva, M.V., Strelkova, L.P. (2010). Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *Journal of Hazardous Material*, 175: 896-914. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.094.
- Stewart, E. S., & Lemieux, P. M. (2003). Emissions from the incineration of electronics industry waste. *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*. doi:10.1109/isee.2003.1208088.
- Sutton, M. A., Pitcairn, C. E. R., Whitfield, C. P., Leith, I. D., Sheppard, L. J., van Dijk, N., Wolsley, P. (2004). Bioindicator and biomonitoring methods for assessing the effects of atmospheric nitrogen on statutory nature conservation sites. *JNCC Report Series*, 356.

- Svoboda, L., Zimmermannová, K. & Kalač, P. (2000). Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter, *Science of The Total Environment*, 246(1): 61-67. doi:10.1016/S0048-9697(99)00411-8.
- Szczepaniak, K. & Biziuk, M. (2003) Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research*, 93(3): 221-230. doi:10.1016/s0013-9351(03)00141-5.
- Tanda, S., Gingl, K., Ličbinský, R., Hegrová, J., Goessler, W. (2020). Occurrence, Seasonal Variation, and Size Resolved Distribution of Arsenic Species in Atmospheric Particulate Matter in an Urban Area in Southeastern Austria. *Environmental Science & Technology*, 54(9): 5532-5539. doi:10.1021/acs.est.9b07707.
- Taylor, S. R., and McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific.
- Técher, D., Grosjean, N., Sohm, B., Blaudez, D., & Le Jean, M. (2020). Not merely noxious? Time-dependent hormesis and differential toxic effects systematically induced by rare earth elements in *Escherichia coli*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(5): 5640-5649. doi:10.1007/s11356-019-07002-z.
- Telmer, K. H., Danshfar, B., Sanborn, M.S., Kliza-Petelle, D. & Rancourt, D.G. (2006). The role of smelter emissions and element remobilization in the sediment chemistry of 99 lakes around the Horne smelter, Québec. *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis*, 6: 187-202. doi:10.1144/1467-7873/05-099.
- Tostevin, R. (2021) Cerium anomalies and paleoredox, *Cambridge Elements : Geochemical Tracers in Earth System Science*. doi:10.1017/9781108847223.
- Tovar-Sánchez, E., Hernández-Plata, I., Martínez, M.S., Valencia-Cuevas, L., Galante, P.M. (2018). Heavy metal pollution as a biodiversity threat, *IntechOpen*. doi:10.5772/intechopen.71185.
- Tu, Q., Wang, X.R., Tian, L.Q., & Dai, L.M. (1994). Bioaccumulation of the Rare Earth Elements Lanthanum, Gadolinium and Yttrium in Carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Pollution*, 85(3): 345-350. doi:10.1016/0269-7491(94)90057-4.
- Tuduri, L., Millet, M., Briand, O. & Montury, M. (2012). Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *Trends in Analytical Chemistry*, 31(2): 38–49. doi:10.1016/j.trac.2011.08.007.
- Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, 267: 191-206. doi:10.1007/s11104-005-4888-2.
- Ubick, D., Dupérré, N., Roth, V. D., & American Arachnological Society. (2005). *Spiders of North America: An identification manual*. Poughkeepsie, N.Y.: American Arachnological Society.
- United States Environmental Protection Agency (EPA). (2007). Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. USA.

United States Environmental Protection Agency (EPA). (2012). *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues* (EPA/600/R-12/572). Office of Research and Development. <https://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P100EUBC.pdf>

Veillette, J. J., Paradis, S. J. & Buckle, J. (2005). Bedrock and surficial geology of the general area around Rouyn-Noranda, Quebec and Ontario, *Geological Survey of Canada, Bulletin 584*, 16 p.

Versieren, L., Evers, S., Abd Elgawad, H., Asard, H., Smolders, E. (2017). Mixture toxicity of copper, cadmium, and zinc to barley seedlings is not explained by antioxidant and oxidative stress biomarkers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36: 220–230. doi.org/10.1002/etc.3529.

Vidal, O., Goffé, B. & Arndt, N. (2013). Metals for a low-carbon society. *Nature Geoscience*, 6(11): 894-896. doi:10.1038/ngeo1993.

Vizuete, J., Pérez-López, M., Míguez-Santiyán, M.P., Hernández-Moreno, D. (2018). Mercury (Hg), Lead (Pb), Cadmium (Cd), Selenium (Se), and Arsenic (As) in Liver, Kidney, and Feathers of Gulls: A Review. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 247: 85-146. doi:10.1007/398_2018_16.

Vukov, O., Smith, D.S., McGeer, J.C. (2016). Acute dysprosium toxicity to *Daphnia pulex* and *Hyaella azteca* and development of the biotic ligand approach. *Aquatic Toxicology*, 170: 142–151. doi:10.1016/j.aquatox.2015.10.016.

Wang, L., Liang, T., Zhang, Q., & Li, K. (2014). Rare earth element components in atmospheric particulates in the Bayan Obo mine region. *Environmental Research*, 131: 64–70. doi:10.1016/j.envres.2014.02.006.

Wang, L., Liang, T. (2015) Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Scientific Reports*, 5: 12483. doi:10.1038/srep12483.

Waring, P. M. & Watling, R. J. (1990) Rare earth deposits in a deceased movie projectionist: A new case of rare earth pneumoconiosis. *Medical Journal of Australia*, 153(11-12): 726–730. doi:10.5694/j.1326-5377.1990.tb126334.x.

Watanabe, K., Monaghan, M. T., Takemon, Y., & Omura, T. (2008). Biodilution of heavy metals in a stream macroinvertebrate food web: Evidence from stable isotope analysis. *Science of The Total Environment*, 394(1): 57–67. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.01.006.

Widory, D., Vautour, G. & Poirier, A. (2018). Atmospheric dispersion of trace metals between two smelters: An approach coupling lead, strontium and osmium isotopes from bioindicators, *Ecological Indicators*, 84: 497-506. doi:10.1016/j.ecolind.2017.09.003.

Wolf, K. L., Lam, S. T., McKeen, J. K., Richardson, G. R. A., van den Bosch, M., & Bardekjian, A. C. (2020). Urban Trees and Human Health: A Scoping Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(12): 4371. doi:10.3390/ijerph17124371.

Wolfe, M.F., Schwarzbach, S., Sulaiman, R.A. (1998). Effects of mercury on wildlife: a comprehensive review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17: 146–160. doi:10.1002/etc.5620170203.

Wong, H., Banic, C., Robert, S., Nejedly, Z. & Campbell, J.L. (2006). In-stack and in-plume characterization of particulate metals emitted from a copper smelter, *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis*, 6: 131-137. doi:10.1144/1467-7873/05-083.

Xie, J., Niu, X. D., Xie, J. J., He, K. Q., Shi, M. D., Yu, S. J., Yuan, C. G., Liu, J. F. (2021). Distribution and chemical speciation of arsenic in different sized atmospheric particulate matters. *Journal of Environmental Sciences*, 108: 1-7. doi:10.1016/j.jes.2021.02.010.

Zdanowicz, C., Kliza, D., Paktunc, D. & Bonham-Carter G. F. (2005) Physico-chemical characterization of airborne particulate impurified deposited in snow around a copper smelter, Rouyn-Noranda, Quebec, *Geological Survey of Canada, Bulletin 584*, 18 p.

Zhang, F. P., Li, C. F., Tong, L. G., Yue, L. X., Li, P., Ciren, Y. J., & Cao, C. G. (2010). Response of microbial characteristics to heavy metal pollution of mining soils in central Tibet, China. *Applied Soil Ecology*, 45(3): 144–151. doi:10.1016/j.apsoil.2010.03.006.

Zhang, X., Yan, Y., Wadood, S. A., Sun, Q., & Guo, B. (2020). Source Apportionment of Cadmium Pollution in Agricultural Soil Based on Cadmium Isotope Ratio Analysis. *Applied Geochemistry*, 123:104776. doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104776.

Zhang, J. Sun, X., Deng, J., Li, G., Li, Z., Jiang, J., Wu, Q. & Duan, L. (2022). Emission characteristics of heavy metals from a typical copper smelting plant, *Journal of Hazardous Materials*, 424(A):127311. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127311.